

09/890564  
PCT/JP00/08814

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

13.12.00

JP00/8814 # 4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月16日

REC'D 12 FEB 2001

出願番号

Application Number:

特願2000-180661

WIPO PCT

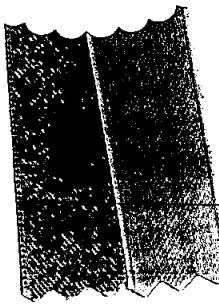
出願人

Applicant(s):

三井化学株式会社



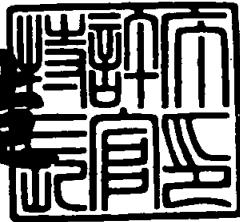
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

2001年 1月26日

及川耕造



出証番号 出証特2000-3114972

【書類名】 特許願  
【整理番号】 41000132  
【提出日】 平成12年 6月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G02F 1/1339  
C08G 59/56  
C09J163/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 北村 正

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32 三井化学株式会社内

【氏名】 前田 直

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示セル用シール剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂組成物であつて、

(イ) 該組成物と、該組成物の10倍質量の40℃乃至80℃の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であり、該組成物の硬化体が、

(ロ) 該組成物の厚み $100 \mu\text{m}$ の硬化膜を通過する80℃透湿度が $100 \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$ 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の熱変形温度( $T_g$ )が100℃以上であり、

(二) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が0.6質量%未満であることを特徴とする液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項2】 前記エポキシ樹脂組成物が、

(ホ)  $50 \mu\text{m}$ 厚みに塗布し、80℃/20分熱処理した後のE型粘度が、80℃乃至120℃に於いて、5及至 $10000 \text{Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項1及至2記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項4】

(1) 一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ10倍質量の40℃乃至80℃の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が $20 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下にあるエポキシ樹脂 15及至83.8質量%

(2) 10倍質量の40℃乃至80℃の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下にある、下記(2-1)及至(2-8)の群から選ばれた1種または2種以上からなる硬化剤 10及至50質量%

(2-1) エステル化フェノールノボラック樹脂

(2-2) エステル化フェノールアルキル樹脂

(2-3) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂

(2-4) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂

(2-5) エステル化ポリビニルフェノール  
(2-6) エステル化ポリビニルフェノール共重合体  
(2-7) エステル化ポリイソプロペニルフェノール  
(2-8) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体  
(3) 硬化促進剤 0.1 及至 5 質量%  
(4) 無機質充填剤 5 及至 30 質量%  
(5) シランカップリング剤 0.1 及至 5 質量%  
(6) 0°C 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が 5 μm 以下である  
ゴム状ポリマー微粒子 1 及至 25 質量%  
からなる液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項 5】 前記液晶表示セル用シール剤組成物が、

(イ) 該組成物と、該組成物の 10 倍質量の 40°C 乃至 80°C の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が 10 μs/cm 以下であり、  
該組成物の硬化体が、

(ロ) 該組成物の厚み 100 μm の硬化膜を通過する 80°C 透湿度が 100 g/m<sup>2</sup> · 24 hrs 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の熱変形温度 (Tg) が 100°C 以上であり、

(二) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬 30 分後の吸水率が 0.6 質量% 未満であることを特徴とする請求項 4 記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項 6】 前記液晶表示セル用シール剤組成物が、

(ホ) 50 μm 厚みに塗布し、80°C / 20 分熱処理した後の E 型粘度が、80 °C 乃至 120 °C に於いて、5 及至 10000 Pa · s であることを特徴とする請求項 5 記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項 7】 請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対し、更に

(7) エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が 150°C 乃至 220°C の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な溶剤を 1 及至 25 質量部含有させてなることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項 8】 請求項 4 乃至 7 のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対

し、更に

(8)軟化点温度50℃以上であり、一次粒子の平均粒子径が2μm以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子を0.1乃至25質量部を含有させてなることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項9】 請求項4乃至8のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に

(9)ワックス 0.1乃至5質量部を含有させてなることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項10】 請求項4乃至9のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に

(10)ギャップ出しコントロール剤 0.1乃至5質量部を含有させてなることを特徴とする請求項4乃至9のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項11】 前記(1)エポキシ樹脂が、

(1-1) 0℃乃至50℃の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と

(1-2) 0℃乃至50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂

との混合組成物であり、その混合組成物の軟化点が0℃乃至120℃の範囲にあることを特徴とする請求項4乃至10のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

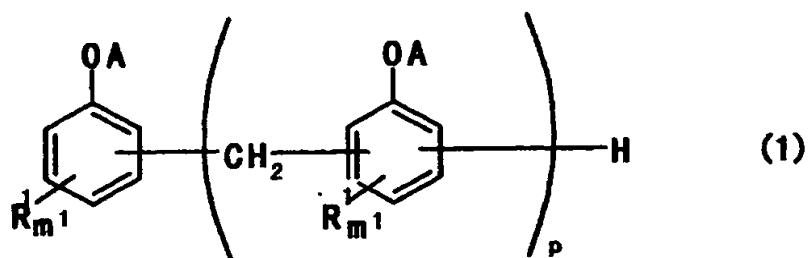
【請求項12】 前記(1-2)0℃乃至50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、およびトリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物であることを特徴とする請求項4乃至11のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項13】 請求項4記載の硬化剤(2-1)が

①下記一般式(1)【化1】で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または②該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるフェノール化合物あるいはフェノール樹脂との混合物からなり、その混合比率がフェノール：エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする請求項

4乃至12のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

## 【化1】

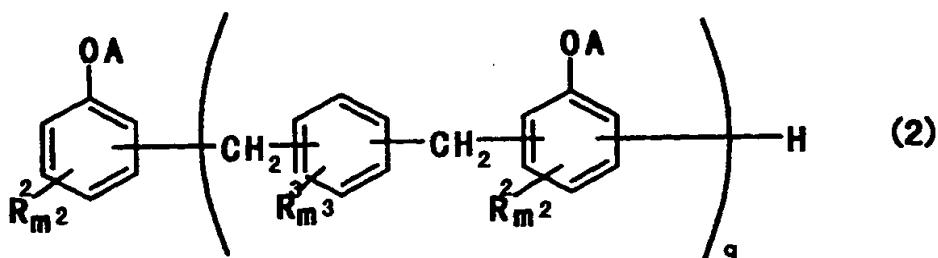


(式中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^1$ は1乃至3の整数を示し、 $m^1$ は同じであっても異なっていても良い。Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数pは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位p=1はビスフェノール誘導体を表す。)

## 【請求項14】 請求項4記載の硬化剤（2-2）が

③下記一般式（2）【化2】で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または④該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるフェノールアラルキル化合物あるいはフェノールアラルキル樹脂との混合物からなり、その混合比率がフェノールアラルキル：エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする請求項4乃至12のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

## 【化2】

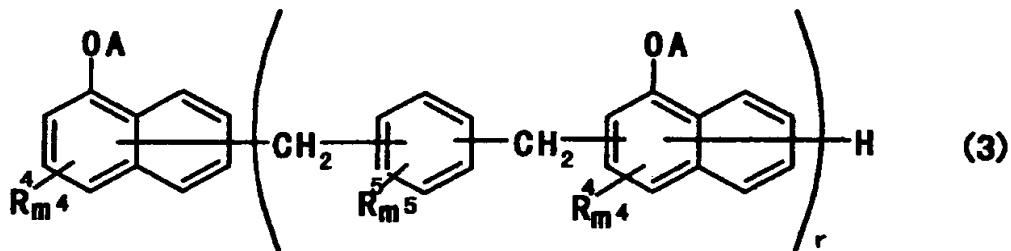


(式中、 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^2$ は1乃至3の整数を示し、 $m^2$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^3$ は水素原子あるいはメチル基を表し $m^3$ は1乃至3の整数を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数qは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $q = 1$ はビスフェノール誘導体を表す。)

【請求項15】 請求項4記載の硬化剤(2-2)が

⑤下記一般式(3)【化3】で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または⑥該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A = Hであるナフトール化合物あるいはナフトール樹脂との混合物からなり、その混合比率がナフトール:エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする請求項4乃至12のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【化3】

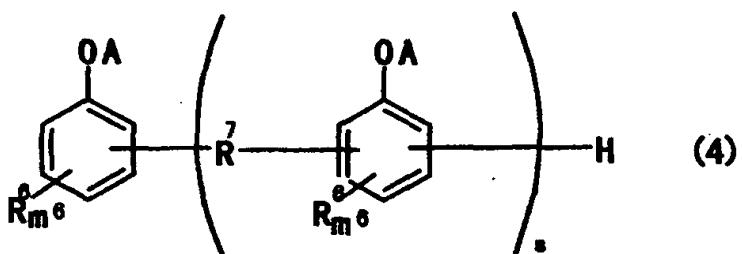


(式中、 $R^4$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^4$ は1乃至3の整数を示し、 $m^4$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^5$ は水素原子あるいはメチル基を表し、 $m^5$ は1乃至3の整数を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数rは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $r = 1$ はビスナフトール誘導体を表す。)

【請求項16】 請求項4記載の硬化剤(2-3)が

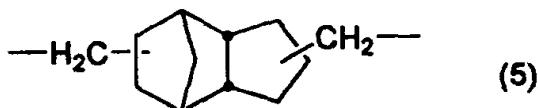
⑦下記一般式(4) [化4]で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または⑧該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A = Hである脂環式化合物変性フェノール化合物あるいは脂環式化合物変性フェノール樹脂との混合物からなり、その混合比率が脂環式化合物変性フェノール:エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする請求項4乃至12のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【化4】

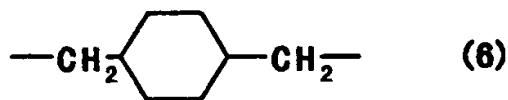


(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m<sup>6</sup>は1乃至3の整数を示し、m<sup>6</sup>は同じであっても異なっていても良い。R<sup>7</sup>は下記式(5) [化5]あるいは下記式(6) [化6]に示されるような脂肪族環を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数sは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位s=1はビスフェノール誘導体を表す。)

【化5】



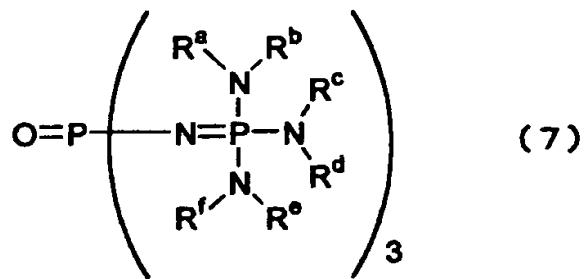
## 【化6】



【請求項17】 請求項4記載の硬化剤(2)が請求項13乃至16のいずれかに記載されたフェノール(ナフトール)化合物あるいはフェノール(ナフトール)樹脂とエステル化化合物あるいはエステル化樹脂の2種以上からなり、液晶表示セル用シール剤組成物中に10乃至50質量%含有させてなることを特徴とする請求項4乃至12のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項18】 前記(3)硬化促進剤が下記一般式(7)【化7】で表されるホスフィンオキシド化合物である事を特徴とする請求項4乃至17のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

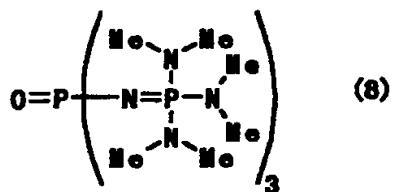
## 【化7】



(但し、式中R<sup>a</sup>乃至R<sup>f</sup>は水素原子、炭素数1～10の直鎖、分岐または環状のアルキル基あるいは炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一でもそれぞれ異なっていても良い。)

【請求項19】 前記(3)硬化促進剤が下記一般式(8)【化8】で表されるホスフィンオキシド化合物である事を特徴とする請求項4乃至18のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【化8】



(但し、Meとはメチル基を意味する。)

**【請求項20】** 前記(6)ゴム状ポリマー微粒子が0.1乃至1μmの一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする請求項4乃至19のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

**【請求項21】** 前記(8)高軟化点アクリルポリマー微粒子が、60℃乃至150℃の軟化点温度を有し、エポキシ基を0.1乃至5質量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が2μm以下で、軟化温度以内の低温下では微架橋構造を持つことを特徴とする請求項4乃至20のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

**【請求項22】** 前記(6)成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり(8)成分をシェル相とするいわゆるコア-シェル型微粒子のコア相として内包されており、コア:シェルの質量比が(1:0.3)乃至(1:2)の範囲にある(6)と(8)の複合微粒子として含有させ、(6)成分換算でその1乃至15質量%、(8)成分換算で0.1乃至9.5質量%の範囲となる様に含有させて成る事を特徴とする請求項4乃至21のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

**【請求項23】** 前記(8)ワックスが、60℃乃至160℃の範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも1種又はその混合物であることを特徴とする請求項4乃至22のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

**【請求項24】** 前記(8)ワックスがカルナバワックスであることを特徴とする請求項23記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

**【請求項25】** 前記(3)無機質充填剤の少なくとも一部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(5)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繩

り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3)の100質量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と(5)シランカップリング剤の総和で1乃至50質量部であることを特徴とする請求項4乃至24にいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項26】 請求項1乃至25にいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70℃乃至120℃の温度でプレキュア後、前記処理を実施していない基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示セルの製造方法。

【請求項27】 請求項26に示す液晶表示セルの製造方法によって得られた液晶表示素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は液晶表示セル用シール剤組成物および液晶表示セルの製造方法ならびに液晶表示素子に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、パーソナルコンピューターをはじめ各種機器の表示パネルとして軽量薄型の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになった。またその使用環境も厳しくなっていると共に液晶表示セルも大型化均質かつ高品位な物が望まれている。

##### 【0003】

ところで、液晶表示セル用シール剤組成物とは、液晶表示素子を構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成

するために用いられる熱硬化性樹脂組成物を言う。

#### 【0004】

1液型熱硬化性の液晶表示セル用シール剤組成物としては、例えば、溶剤を適宜含むエポキシ主剤とジヒドラジッド系硬化剤とからなる1液型熱硬化性の液晶表示セル用シール材組成物が提案されている。該提案組成物群は、液晶セルのシール特性に関する基本的な性能、すなわち常態下の接着シール性、耐熱性、電気絶縁性、液晶非汚染性等は十分満足されるものの、過酷な環境下、例えば80℃高温高湿環境下での水蒸気ガスバリアー性が一般にかなり低い為に、同環境下での長時間使用では時間の経過と共にセル内に水分の進入が進み、結果として不必要的遊離イオンの移行に伴うと思われる表示ムラや応答速度の低下などで代表される液晶表示素子の致命的な機能障害を早期に来す課題を抱えている。

#### 【0005】

ところで、近年では特に大型液晶表示パネル製品需要の著しい伸びがあり、当該分野の生産現場ではより均質で高品質な大型液晶表示パネルを生産すべく加熱接着工程の見直しが盛んである。生産性の点からは、多段の熱プレス接着方式が重宝されていたが、パネルのより一層の信頼性確保の観点から液晶セルの製造方法の見直しが必要となっている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記した社会的背景から、解決すべき課題とは、枚葉熱プレスによる一次接着方式に対応可能かつ高温環境化での高シール信頼性が確保された液晶表示パネルを確実に製造ならしめる事の出来る液晶表示セル用シール剤組成物を提供する事にある。

より詳しくは、真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス一次接着工程で貫通泡や滲み出しの発生の無い確実なシール接着を可能とすると共に、組成物由来の遊離イオン濃度が少なく、硬化体の水蒸気ガスバリアー性、耐熱剛性性、寸法安定性に優れる液晶表示セル用シール剤組成物の提供ならびにその液晶表示セル用シール剤組成物を用いてなる液晶表示セルの製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、特定のエポキシ樹脂、特定の硬化剤、硬化促進剤、無機質充填剤、シランカップリング剤、ゴム状ポリマー微粒子、必要に応じて更に溶剤、高軟化点アクリルポリマー微粒子、ワックス、ギャップ出しコントロール剤とをそれぞれ特定範囲とする組成物にすることにより上記課題を解決することを見出し本発明を完成した。

すなわち、下記[1]～[27]を提供するものである。

## 〔1〕エポキシ樹脂組成物であって、

(イ) 該組成物と、該組成物の10倍質量の40℃乃至80℃の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が $10\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であり、該組成物の硬化体が、

(ロ) 該組成物の厚み $100\ \mu\text{m}$ の硬化膜を通過する80℃透湿度が $100\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\ \text{hrs}$ 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の熱変形温度( $T_g$ )が100℃以上であり、

(二) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が0.6質量%未満であることを特徴とする液晶表示セル用シール剤組成物。

## 〔2〕前記エポキシ樹脂組成物が、

(ホ)  $50\ \mu\text{m}$ 厚みに塗布し、80℃/20分熱処理した後のE型粘度が、80℃乃至120℃に於いて、5及至10000Pa·sであることを特徴とする〔1〕記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

〔3〕前記エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする〔1〕及至〔2〕記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

〔4〕(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ10倍質量の40℃乃至80℃の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が $20\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下にあるエポキシ樹脂 1.5及至83.8質量%

(2) 10倍質量の40℃乃至80℃の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が $6\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下にある、下記(2-1)及至(2-8)の群から選ばれた1種または2種以上からなる硬化剤 1.0及至5.0質量%

(2-1) エステル化フェノールノボラック樹脂

- (2-2) エステル化フェノールアルキル樹脂
  - (2-3) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂
  - (2-4) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
  - (2-5) エステル化ポリビニルフェノール
  - (2-6) エステル化ポリビニルフェノール共重合体
  - (2-7) エステル化ポリイソプロペニルフェノール
  - (2-8) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体
  - (3) 硬化促進剤 0.1 及至 5 質量%
  - (4) 無機質充填剤 5 及至 30 質量%
  - (5) シランカップリング剤 0.1 及至 5 質量%
  - (6) 0°C 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が 5 μm 以下である  
ゴム状ポリマー微粒子 1 及至 25 質量%  
からなる液晶表示セル用シール剤組成物。
- [5] 前記液晶表示セル用シール剤組成物が、
- (イ) 該組成物と、該組成物の 10 倍質量の 40°C 乃至 80°C の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が 10 μs/cm 以下であり、  
該組成物の硬化体が、
  - (ロ) 該組成物の厚み 100 μm の硬化膜を通過する 80°C 透湿度が 100 g/m<sup>2</sup> · 24 hrs 未満であり、
  - (ハ) 該組成物の硬化体の熱変形温度 (Tg) が 100°C 以上であり、
- (二) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬 30 分後の吸水率が 0.6 質量% 未満であることを特徴とする [4] 記載の液晶表示セル用シール剤組成物。
- [6] 前記液晶表示セル用シール剤組成物が、
- (ホ) 50 μm 厚みに塗布し、80°C / 20 分熱処理した後の E 型粘度が、80 °C 乃至 120 °C に於いて、5 及至 10000 Pa · s であることを特徴とする [5] 記載の液晶表示セル用シール剤組成物。
- [7] [4] 乃至 [6] のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対し、更に
- (7) エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が 150°C 乃至 220°C の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な溶剤を 1 乃至 25 質量部含有させてなることを特徴とする [

4] 乃至 [6] のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[8] [4] 乃至 [7] のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対し、更に  
 (8)軟化点温度 50°C 以上であり、一次粒子の平均粒子径が 2 μm 以下である高  
 軟化点アクリルポリマー微粒子を 0.1 乃至 2.5 質量部を含有させてなることを  
 特徴とする [4] 乃至 [7] のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物  
 。

[9] [4] 乃至 [8] のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対し、更に  
 (9)ワックス 0.1 乃至 5 質量部を含有させてなることを特徴とする [4] 乃  
 至 [8] のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[10] [4] 乃至 [9] のいずれかに記載の組成物 100 質量部に対し、更に  
 (10)ギャップ出しコントロール剤 0.1 乃至 5 質量部を含有させてなることを  
 特徴とする [4] 乃至 [9] のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物  
 。

[11] 前記(1)エポキシ樹脂が、

(1-1) 0°C 乃至 50°C の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と

(1-2) 0°C 乃至 50°C の温度範囲で固体のエポキシ樹脂

との混合組成物であり、その混合組成物の軟化点が 0°C 乃至 120°C の範囲にあ  
 ることを特徴とする [4] 乃至 [10] のいずれかに記載の液晶表示セル用シ  
 リー剤組成物。

[12] 前記 (1-2) 0°C 乃至 50°C の温度範囲で固体のエポキシ樹脂が、ク  
 レゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフ  
 エノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、およびトリ  
 フェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はそ  
 の混合物であることを特徴とする [4] 乃至 [11] のいずれかに記載の液晶表  
 示セル用シール剤組成物。

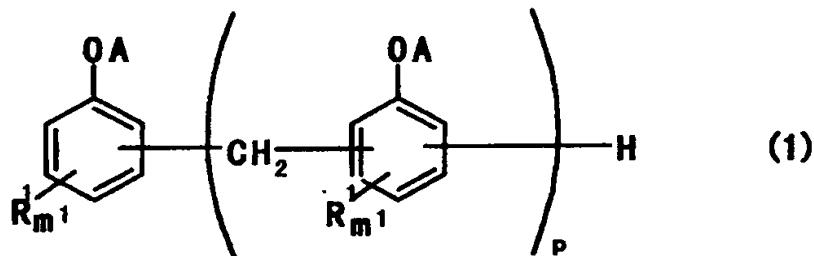
[13] [4] 記載の硬化剤 (2-1) が

①下記一般式 (1) [化9] で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹  
 脂、または②該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基 A = H であ  
 るフェノール化合物あるいはフェノール樹脂との混合物からなり、その混合比率

がフェノール：エステルで1：99乃至90：10である事を特徴とする[4]乃至[12]のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0008】

【化9】



【0009】

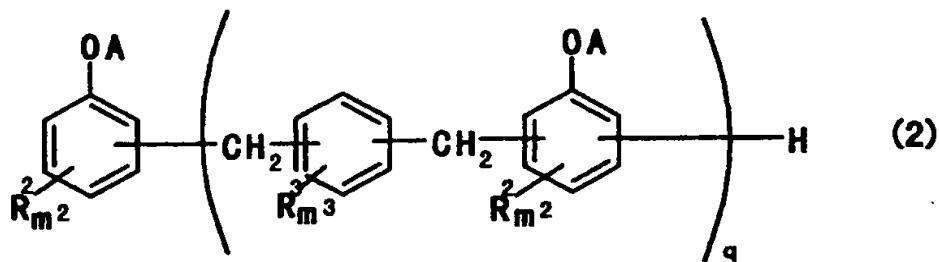
(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^1$ は1乃至3の整数を示し、 $m^1$ は同じであっても異なっていても良い。Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数pは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位p=1はビスフェノール誘導体を表す。)

[14] [4] 記載の硬化剤(2-2)が

③下記一般式(2) [化10]で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または④該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるフェノールアラルキル化合物あるいはフェノールアラルキル樹脂との混合物からなり、その混合比率がフェノールアラルキル：エステルで1：99乃至90：10である事を特徴とする[4]乃至[12]のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0010】

【化10】



【0011】

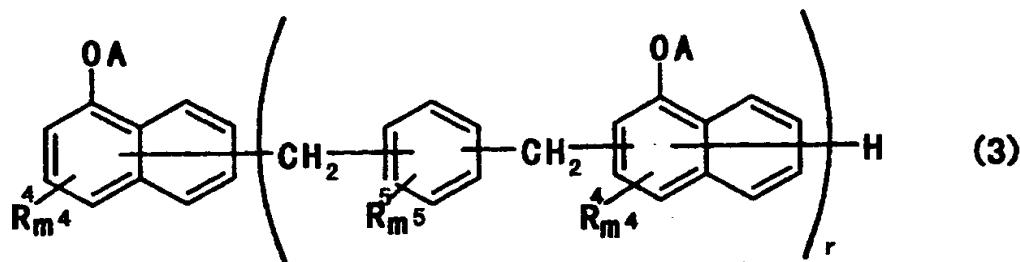
(式中、 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^2$ は1乃至3の整数を示し、 $m^2$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^3$ は水素原子あるいはメチル基を表し $m^3$ は1乃至3の整数を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数qは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位q=1はビスフェノール誘導体を表す。)

[15] [4] 記載の硬化剤(2-2)が

⑤下記一般式(3) [化11]で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または⑥該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるナフトール化合物あるいはナフトール樹脂との混合物からなり、その混合比率がナフトール:エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする[4]乃至[12]のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0012】

【化11】



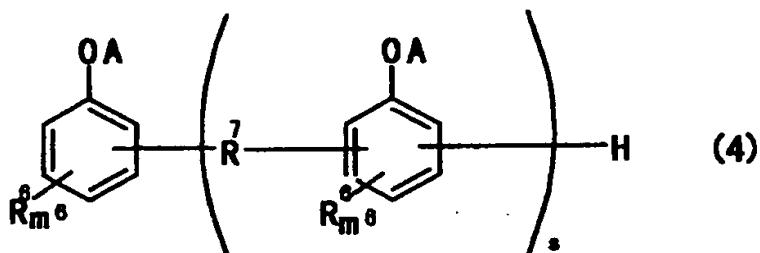
【0013】

(式中、 $R^4$ は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^4$ は1乃至3の整数を示し、 $m^4$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^5$ は水素原子あるいはメチル基を表し、 $m^5$ は1乃至3の整数を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数rは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位r=1はビスナフトール誘導体を表す。)

[16] [4] 記載の硬化剤(2-3)が  
 ⑦下記一般式(4) [化12]で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂、または⑧該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hである脂環式化合物変性フェノール化合物あるいは脂環式化合物変性フェノール樹脂との混合物からなり、その混合比率が脂環式化合物変性フェノール:エステルで1:99乃至90:10である事を特徴とする[4]乃至[12]のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0014】

【化12】

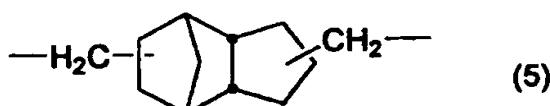


【0015】

(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m<sup>6</sup>は1乃至3の整数を示し、m<sup>6</sup>は同じであっても異なっていても良い。R<sup>7</sup>は下記式(5)【化13】あるいは下記式(6)【化14】に示されるような脂肪族環を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子／アシル基のモル比が90／10乃至0／100の範囲であり、繰り返し単位数sは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位s = 1はビスフェノール誘導体を表す。)

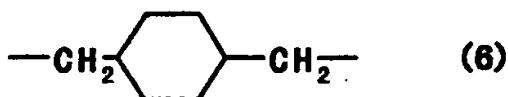
【0016】

【化13】



【0017】

【化14】



【0018】

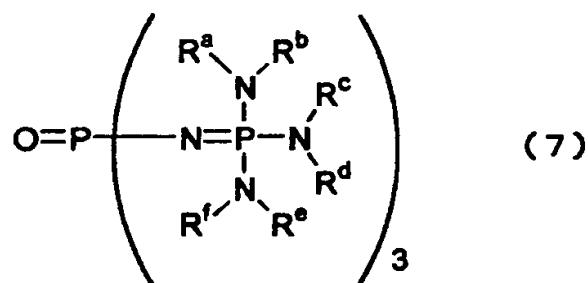
[17] [4] 記載の硬化剤(2)が[13]乃至[16]のいずれかに記載さ

れたフェノール（ナフトール）化合物あるいはフェノール（ナフトール）樹脂とエステル化化合物あるいはエステル化樹脂の2種以上からなり、液晶表示セル用シール剤組成物中に10乃至50質量%含有させてなることを特徴とする〔4〕乃至〔12〕のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

〔18〕前記(3)硬化促進剤が下記一般式(7)〔化15〕で表されるホスフインオキシド化合物である事を特徴とする〔4〕乃至〔17〕のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0019】

【化15】



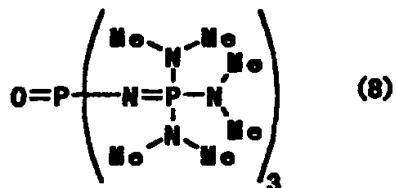
【0020】

(但し、式中R<sup>a</sup>乃至R<sup>f</sup>は水素原子、炭素数1～10の直鎖、分岐または環状のアルキル基あるいは炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一でもそれぞれ異なっていても良い。)

〔19〕前記(3)硬化促進剤が下記一般式(8)〔化16〕で表されるホスフインオキシド化合物である事を特徴とする〔4〕乃至〔18〕のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

【0021】

【化16】



## 【0022】

(但し、Meとはメチル基を意味する。)

[20] 前記(6)ゴム状ポリマー微粒子が0.1乃至 $1\mu\text{m}$ の一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする[4]乃至[19]のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[21] 前記(8)高軟化点アクリルポリマー微粒子が、60°C乃至150°Cの軟化点温度を有し、エポキシ基を0.1乃至5質量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下で、軟化温度以内の低温下では微架橋構造を持つことを特徴とする[4]乃至[20]のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[22] 前記(6)成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり(8)成分をシェル相とするいわゆるコア-シェル型微粒子のコア相として内包されており、コア：シェルの質量比が(1:0.3)乃至(1:2)の範囲にある(6)と(8)の複合微粒子として含有させ、(6)成分換算でその1乃至15質量%、(8)成分換算で0.1乃至9.5質量%の範囲となる様に含有させて成る事を特徴とする[4]乃至[21]のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[23] 前記(8)ワックスが、60°C乃至160°Cの範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも1種又はその混合物であることを特徴とする[4]乃至[22]のいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[24] 前記(8)ワックスがカルナバワックスであることを特徴とする[23]記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[25] 前記(3)無機質充填剤の少なくとも一部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(5)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3)の100質量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と(5)シランカップリング剤の総和で1乃至50質量部であることを特徴とする[4]乃至[24]にいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物。

[26] [1]乃至[25]にいずれか記載の液晶表示セル用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷ま

たはディスペンス塗布し、70℃乃至120℃の温度でプレキュア後、前記処理を実施していない基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示セルの製造方法。

[27] [26]に示す液晶表示セルの製造方法によって得られた液晶表示素子。

### 【0023】

#### 【発明の実施の形態】

本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物とは、エポキシ樹脂組成物であって、以下の（イ）乃至（二）の機能性が同時に確保されて成ることを特徴とする液晶表示セル用シール剤組成物である。

（イ）該組成物と、該組成物の10倍質量の40℃乃至80℃の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が10μs/cm以下である事。

（ロ）該組成物の厚み100μmの硬化膜を通過する80℃透湿度が100g/m<sup>2</sup>・24hrs未満である事。

（ハ）該組成物の硬化体のTMA (Termomechanical analysis) より求められた熱変形温度 (Tg) が100℃以上である事。

（ニ）該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が0.6質量%未満である事。

### 【0024】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物においては、硬化剤としてエステル化フェノール化合物あるいはエステル化フェノール樹脂を用いることにより上記の低吸湿性を容易に達成することが可能となったのである。

### 【0025】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、該組成物中の遊離イオン濃度の指標として、該組成物の10倍質量の40℃乃至80℃純水とを混和抽出させてなる水溶液のイオン伝導度で表し、そのイオン伝導度を前記した範囲とする事が

肝要である。イオン伝導度を $10\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする事により、最終的に得られる液晶表示素子の長期間表示機能性の保持が図れる。

#### 【0026】

液晶表示セル用シール剤組成物中の水蒸気ガスバリヤー性の指標である $80^\circ\text{C}$ 透湿度特性を前記した様に規定している理由としては、以下の事からである。すなわち、液晶表示セル用シール剤組成物の厚み $100\ \mu\text{m}$ の硬化膜を通過する $80^\circ\text{C}$ 、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される $80^\circ\text{C}$ 透湿度が、 $100\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ を超える場合には、液晶表示セル内に短時間内に水分の進入が進み、結果として表示ムラや応答速度の低下などで代表される液晶表示素子の致命的な機能障害を早期に来すからである。本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、その硬化体の $80^\circ\text{C}$ 透湿度特性が、 $80\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下とする事がいっそう好ましく、特に好ましくは $50\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 未満とする事がより好ましい。

#### 【0027】

液晶表示セル用シール剤組成物中の耐熱剛性性の指標であるTMA (Termomechanical analysis) より求められた熱変形温度 ( $T_g$ ) を前記した様に規定している理由としては、硬化体のTMAより求められた熱変形温度 ( $T_g$ ) が $100^\circ\text{C}$ 以上であれば、得られる液晶表示素子の長期間の表示信頼限界温度の向上につがるから好ましい。より詳しくは、得られる液晶表示素子が $80^\circ\text{C}$ 高温環境下に長時間さらされた際の信頼性が確保出来るからである。本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では熱変形温度が $110^\circ\text{C}$ 以上である事がより好ましい。特に好ましくは $T_g$ として $115^\circ\text{C}$ 乃至 $180^\circ\text{C}$ の範囲とする事が良い。

#### 【0028】

また、液晶表示セル用シール剤組成物の硬化体の寸法安定性の指標である吸水率を前記した様に規定している理由としては、硬化体自体の吸水率特性が0.6質量%未満であれば、得られる液晶表示素子の寸法安定性が実質的に優位に確保出来るからである。本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、硬化体の吸水率特性が好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.3質量%未満とする事がより好ましい。

## 【0029】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、前記（イ）乃至（ニ）と更に下記（ホ）を同時に確保させてなる組成物とすることがより好ましい。その（ホ）とは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚みに塗布した際の $80^\circ\text{C}/20$ 分熱処理後の組成物（以下Bステージ組成物とも言う）のE型粘度が、 $80^\circ\text{C}$ 乃至 $120^\circ\text{C}$ に於いて $5$ 乃至 $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にある事である。

## 【0030】

液晶表示セル用シール剤組成物に関する性質として、そのBステージ化組成物の $80^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ の全温度領域に於いてE型粘度を前記の様に満足する事が好ましいとする理由は、以下の事からである。すなわち、液晶表示セル用シール剤組成物の前記Bステージ化組成物の $80^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ の全温度領域に於いてE型粘度が $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を上回る事で枚葉熱プレス式加熱圧締接着時に貫通泡の発生が抑制できるからである。また $80^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ の全温度領域に於いてE型粘度が $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下とする事により、枚葉熱プレス式加熱圧締接着時に所望のギャップコントロールが可能であるからである。本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、そのBステージ化組成物の性質として、 $80^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ の全温度領域に於いてE型粘度が $10$ 乃至 $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲とする事がより好ましく、特に好ましくは $20$ 乃至 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲である。

## 【0031】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物は一液型エポキシ樹脂組成物であることが好ましい。

## 【0032】

本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物とは、基本的に、(1)一分子中にエポキシ基を質量平均 $1\sim7$ 個以上持つかつ $10$ 倍質量の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が $20\text{ }\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のエポキシ樹脂〔以下単に（1）エポキシ樹脂と呼ぶ事がある。〕、(2) $10$ 倍質量の $40^\circ\text{C}$ 乃至 $80^\circ\text{C}$ の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が高くとも $6\text{ }\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下の硬化剤〔以下単に（2）硬化剤と呼ぶ事がある。〕、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6) $0^\circ\text{C}$ 以下の軟化点温度を持ち

その一次粒子の平均径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子、必要に応じて、(7)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $150^{\circ}\text{C}$ 乃至 $220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤、(8) $50^{\circ}\text{C}$ 以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(9)ワックス、(10)ギャップ出しコントロール剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤からなるものである。その構成成分から具体的に説明する。

### 【0033】

#### [ (1) エポキシ樹脂]

本発明に用いられるエポキシ樹脂(1)とは、1分子中にエポキシ基を質量平均 $1.7$ 個以上有しかつ $10$ 倍質量の $40^{\circ}\text{C}$ 乃至 $80^{\circ}\text{C}$ 純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $20\text{ }\mu\text{s/cm}$ 以下の樹脂であり、好ましくは1分子中にエポキシ基を質量平均 $1.9$ 個以上、特に好ましくは質量平均 $2$ 個以上 $6$ 個以下である。これらの樹脂はそれぞれ単独でも相異する樹脂の混合物であってもよい。また通常固体を用いるが、平均 $2$ 個以上 $6$ 個以下のエポキシ基を含有する樹脂の場合 $25^{\circ}\text{C}$ において液体、固体のいずれでも使用することができる。

1分子中にエポキシ基を重量平均 $1.7$ 個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。

これらのエポキシ基は所定のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、单官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。更には、それらの変性エポキシ樹脂なども好ましく使用できる。特に制約するものではないが、液晶表示セル用シール剤組成物中のエポキシ樹脂は液体クロマトグラフィーで分取し、エポキシ基当量と質量平均分子量とから該エポキシ樹脂一分子当たりの官能基数を求める事ができる。

### 【0034】

また、エポキシ樹脂(1)は、その単体または複数種の混合物に於いて $10$ 倍質量の $40^{\circ}\text{C}$ 乃至 $80^{\circ}\text{C}$ 純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $20\text{ }\mu\text{s/cm}$ 以下とする、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{s/cm}$ 以下、特に好ましくは $5\text{ }\mu\text{s/cm}$ 以下とすることで、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物硬化体が

液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できるから好ましい。異なる種類のエポキシ樹脂を2種以上用いる場合にはその混合物中の遊離イオンの総和含有量の指標として、前記した要件を満たす事で良い。

## 【0035】

エポキシ樹脂（1）は（1-1）0℃乃至50℃の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と（1-2）0℃乃至50℃の温度範囲で固体のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。また該混合物は0℃乃至120℃で液体となる事が好ましい。その混合質量比率を（1-1）：（1-2）で表すと、（5：95）乃至（70：30）の範囲とする事が良く、特に好ましいは（10：90）乃至（40：60）である。

## 【0036】

（1-2）0℃乃至50℃の温度範囲で固体のエポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物とすることが特に好ましい。

## 【0037】

エポキシ樹脂（1）としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下の記載では単にGPCと呼ぶ）により求められた、ポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下のものが好ましく、150乃至5000の範囲がより好ましく、350乃至3500の範囲にあるものが最も好ましい。

## 【0038】

GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下であることが、液晶表示セル用シール剤組成物のBステージ化後の熱時E型粘度値を10000Pa·s以下とすることができる、枚葉プレス加熱圧縮接着適性が確保できる上で好ましい。また同様にポリスチレン換算質量平均分子量を150以上とすることにより、得られる硬化体の架橋密度を高く保つことができ、耐熱シール信頼性が確保できる事から好ましい。

## 【0039】

エポキシ樹脂(1)の含有量は液晶表示セル用シール剤組成物中、15乃至83.8質量%であり、好ましくは25乃至70質量%である。

また、下記のエポキシ樹脂(1)では、前記した要件を満たす為に、事前に、既に公知の精製法を介して精製または高純度化させて何らさしつかえない。すでに公知の精製方法としては特に制約するものでは無いが、例えば、水洗浄-溶剤抽出精製法や限外ロ過法や蒸留精製法などが挙げられる。

#### 【0040】

##### <単官能性エポキシ樹脂>

本願発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環式モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジルエステル化合物、芳香族モノグリシジルエステル化合物、脂環式モノグリシジルエステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジルプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジルアルカン等が挙げられる。これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

#### 【0041】

##### (脂肪族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば炭素数が1乃至6の整数で表されるアルキル基を有するポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0042】

炭素数が1乃至6の整数で表されるアルキル基を有するポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジピロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリピロピレン

リコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。

【0043】

脂肪族アルコールとしては例えばn-ブタノール、イソブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、トリメチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、トリメチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

【0044】

(脂環式モノグリシジルエーテル化合物)

例えば炭素数が6乃至9の整数で表される脂環式アルキル基を有する脂環式アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂環式モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0045】

反応の用いられる脂環式アルコール類としては、シクロヘキサノール等が挙げられる。

【0046】

(芳香族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば芳香族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族モノグリシジルエーテル化合物が等が挙げられる。

【0047】

反応の用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、t-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール等が挙げられる。

【0048】

(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物)

例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられ

る。

## 【0049】

## &lt;多官能性エポキシ樹脂&gt;

多官能性エポキシ樹脂としては、通常1分子中に平均2乃至6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本願発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。多官能性エポキシ樹脂としては例えば、脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外の多官能性エポキシ樹脂でも用いることができるることは言うまでもない。

## 【0050】

## (脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ポリオキシアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【0051】

反応に用いられるポリオキシアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

## 【0052】

反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

## 【0053】

(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、芳香族ジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【0054】

反応に用いられる芳香族ジオールとしては例えばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等が挙げられる。

## 【0055】

(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、トリスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたトリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。

## 【0056】

反応に用いられるトリスフェノール類としては4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)

メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [ (2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [ (3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4-ヒドロキシフェニル) - 1-メチルエチル] フェノールエチリデン] ビスフェノール]、4, 4' - [ (3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [ (3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [ (3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチル] - 1, 2-ベンゼンジオール等が挙げられる。

## 【0057】

(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られたハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【0058】

(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【0059】

(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)

例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

## 【0060】

(芳香族多価グリシジルエステル化合物)

例えば、芳香族多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

## 【0061】

反応に用いられる芳香族多価カルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

## 【0062】

(脂肪族又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)

ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物等が挙げられる。

## 【0063】

(脂環式多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルエーテル化合物等で代表される脂環式多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【0064】

(脂肪族多価グリシジルアミン化合物)

例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等で代表される脂肪族アミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

## 【0065】

(芳香族多価グリシジルアミン化合物)

例えば、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

## 【0066】

(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)

例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

## 【0067】

(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロルヒドリン

との反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

また、例えば、フェノールとp-キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール核とパラキシレン核がメチレン結合で結合して成る変性フェノール樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られる変性フェノールノボラック樹脂も代表例である。

#### 【0068】

(エポキシ化ジエン重合体)

例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等が挙げられる。

#### 【0069】

##### [ (2) 硬化剤]

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物で用いる硬化剤(2)とは、10倍質量の40°C乃至80°C純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が高くとも $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下にある、以下のエステル化化合物あるいはエステル化樹脂(2-1)乃至(2-8)から選ばれた1種または2種以上である。

- (2-1) エステル化フェノールノボラック樹脂
- (2-2) エステル化フェノールアルキル樹脂
- (2-3) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂
- (2-4) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
- (2-5) エステル化ポリビニルフェノール
- (2-6) エステル化ポリビニルフェノール共重合体
- (2-7) エステル化ポリイソプロペニルフェノール
- (2-8) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体

また、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物で用いる硬化剤(2)は、上記エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、後述するエステル化されていないフェノール化合物あるいはフェノール樹脂から選ばれた2種以上の混合物であってもよい。この場合の混合比率は、フェノール化合物(樹脂) : エステル化化合物(樹脂)で1:99乃至90:10が好ましい。

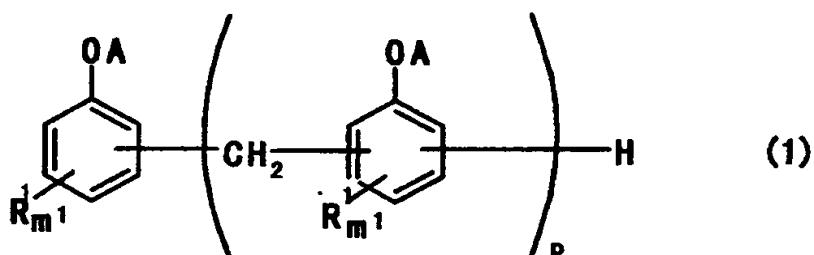
以下、(2-1)乃至(2-8)を説明する。

(2-1) エステル化フェノールノボラック樹脂

下記一般式(1)【化17】で表されるエステル化フェノールノボラック樹脂に代表される。

【0070】

【化17】



【0071】

(式中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^1$ は1乃至3の整数を示し、 $m^1$ は同じであっても異なっていても良い。Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数pは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位p=1はビスフェノール誘導体を表す。)

【0072】

該エステル化フェノールノボラック樹脂とは、例えば、下記フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性下で付加縮合させたフェノールノボラック樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化フェノールノボラック樹脂である事が好ましい。より好ましくはその(2-1)として、軟化点温度が75℃以上である該エステル化フェノールノボラック樹脂を選定使用することが望ましく、より更に好ましくは、GPCより得られたポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至10000の範囲、特に好ましくは500乃至7500の範囲の物とする事が良い。

【0073】

前記フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び／またはクレゾールとすることが良い。

## 【0074】

本発明の硬化剤(2)は、上記一般式(1)で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂単独だけではなく、該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A = Hであるフェノール化合物あるいはフェノール樹脂との混合物でもよい。

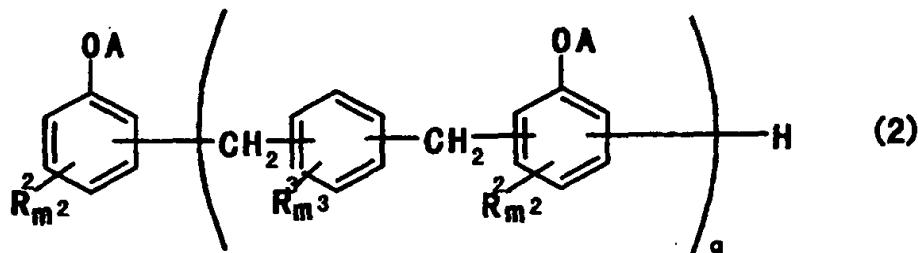
## 【0075】

## (2-2) エステル化フェノールアラルキル樹脂

下記一般式(2)【化18】で表されるエステル化フェノールアラルキル樹脂、で表され、特に制約するものではないが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にフェノール類とキシリレンジクロライド化合物またはキシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるフェノールアラルキル樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化フェノールアラルキル樹脂とする事が良い例である。

## 【0076】

## 【化18】



## 【0077】

(式中、 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^2$ は1乃至3の整数を示し、 $m^2$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^3$ は水素原子あるいはメチル基を表し $m^3$ は1乃至3の整数を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/Aシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数qは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位q=1はビスフェノール誘導体を表す。)

## 【0078】

該フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び/またはクレゾールとすることが良い。

## 【0079】

また、前記のキシリレンジクロライド化合物には、例えば、1, 2-キシリレンジクロライド、1, 3-キシリレンジクロライド、1, 4-キシリレンジクロライド、2-メチル-1, 3-キシリレンジクロライド、3-メチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2, 4-ジメチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4, 5-トリメチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 3-ジメチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2-エチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4-ジエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4, 5-トリエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 3-ジエチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2, 3, 5-トリエチル-1, 4-キシリレンジクロライド等がある。

キシリレンジアルキルエーテル化合物には、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-m

-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジエトキシ-m-キシレンがあり、好ましくは $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレンである。

## 【0080】

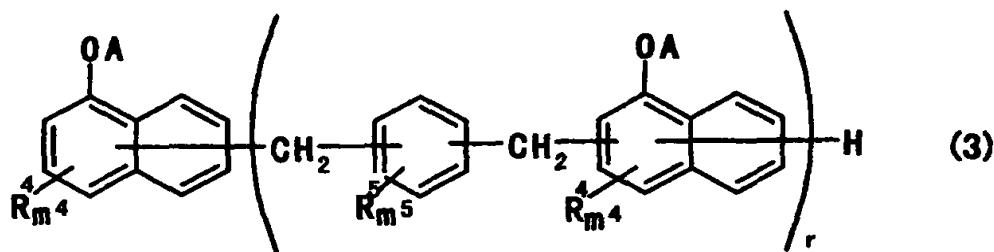
本発明の硬化剤(2)は、上記一般式(2)で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂単独だけではなく、該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A = Hであるフェノールアラルキル化合物あるいはフェノールアラルキル樹脂との混合物でもよい。

## 【0081】

また、あるいは(2-2)が下記一般式(3)【化19】で表されるエステル化フェノールアラルキル樹脂に代表される。特に制約するものではないが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にナフトール類と前記キシリレンジクロライド化合物または前記キシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離ナフトールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるナフトール型フェノールアラルキル樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化フェノールアラルキル樹脂とすることが良い。

## 【0082】

## 【化19】



## 【0083】

(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m<sup>4</sup>は1乃至3の整数を示し、m<sup>4</sup>は同じであっても異なっていても良い。R<sup>5</sup>は水素原子あるいはメチル基を表し m<sup>5</sup>は1乃至3の整数を表し、Aは水素

原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子／アシル基のモル比が90／10乃至0／100の範囲であり、繰り返し単位数rは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位r=1はビスナフトール誘導体を表す。)

## 【0084】

前記ナフトール類には、好ましい例として、例えば、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、メチルナフトール、ジメチルナフトール、トリメチルナフトール、メチルエチルナフトール、エチルナフトール、ジエチルナフトール、トリエチルナフトール、メチルジエチルナフトール、n-プロピルナフトール、ジ-n-プロピルナフトール、イソプロピルナフトール、ジイソプロピルナフトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等の1種または2種以上とすることが良く、特に好ましくはナフトール及び／又はメチルナフトールとすることが挙げられる。

## 【0085】

本発明の硬化剤(2)は、上記一般式(3)で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂単独だけではなく、該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるナフトール化合物あるいはナフトール樹脂との混合物でもよい。

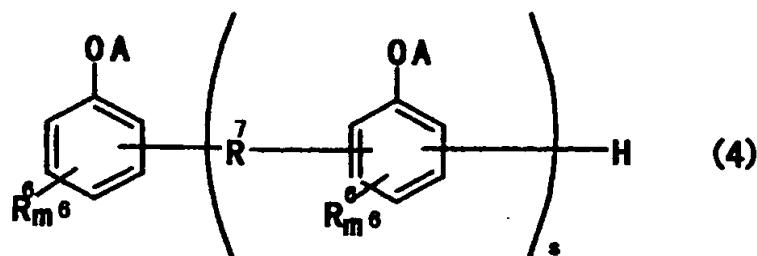
## 【0086】

## (2-3) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂

下記化学式(4)【化20】で表されるエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂に代表される。

## 【0087】

## 【化20】



## 【0088】

(式中、 $R^6$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $m^6$ は1乃至3の整数を示し、 $m^6$ は同じであっても異なっていても良い。 $R^7$ は下記式(5)【化21】あるいは下記式(6)【化22】に示されるような脂肪族環を表し、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であり、繰り返し単位数sは1乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位s=1はビスフェノール誘導体を表す。)

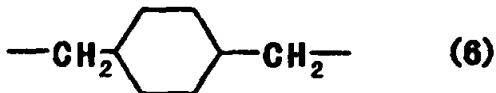
## 【0089】

## 【化21】



## 【0090】

## 【化22】



## 【0091】

特に制約するものでないが、一般式(4)中の $R^7$ が式(5)で示されるエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂として、好ましい例は、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にフェノール類とジシクロペンタジエンジクロライド化合物またはジシクロペンタジエンジアルキルエーテル化合物とから誘導され遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるジシクロペンタジエン型の変性ノボラック樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂が好ましい例である。

## 【0092】

該フェノール類として好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-ブロピルフェノール、イソブロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び／またはクレゾールとすることが良い。

## 【0093】

また、ジシクロペントジエンジアルキルエーテル化合物には、例えば、ジシクロペントジエンジメチルエーテル、ジシクロペントジエンジエチルエーテル、ジシクロペントジエンジプロピルエーテル、ジシクロペントジエンメチルエチルエーテル等がある。

## 【0094】

また、一般式(4)中のR<sup>7</sup>が式(6)で示されるエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂としてより好ましい具体的な例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記したフェノール類と、必要に応じて前記したナフトール類とを併存下に、シクロヘキサンジクロライド化合物またはシクロヘキサンジメトキシエーテル化合物及び／またはシクロヘキサンジエチルエーテルで代表されるシクロヘキシルジアルカルエーテル類とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるジシクロペントジエン型変性ノボラック樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂もより好ましい例として挙げられる。

## 【0095】

本発明の硬化剤(2)は、上記一般式(4)で示されるエステル化化合物あるいはエステル化樹脂単独だけではなく、該エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A=Hであるフェノール化合物あるいはフェノール樹脂との混合物でもよい。

さらに本発明の硬化剤(2)は、上記一般式(1)乃至一般式(3)で示される

エステル化化合物あるいはエステル化樹脂と、置換基A = Hであるフェノール（ナフトール）化合物あるいはフェノール（ナフトール）樹脂の2種以上の混合物でもよい。

## 【0096】

## (2-4) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂

エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂としては、例えば、石油工業に於ける高圧水蒸気接触分解プラント等から留出される軽重質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物とフェノール類と更に必要に応じてホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られた、前記縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル変性物に代表される。

## 【0097】

軽質油留分に由来する3~4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物としては、例えば、軽重質油中の $^{13}\text{C-NMR}$ より求めた芳香族炭素数／軽重質油中の炭素数で表される芳香族炭素分率(fa値)で0.4乃至0.95の範囲、好ましくは0.7乃至0.8にある事、及び、軽重質油中の $^1\text{H-NMR}$ より求めた芳香環水素数／軽重質油中の水素数で表される芳香環水素分率(Ha値)が0.2乃至0.8の範囲、好ましくは0.35乃至0.6にある物が代表的である。

## (2-5) エステル化ポリビニルフェノール

エステル化ポリビニルフェノールとしては、p-ビニルフェノールのホモポリマーのフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物で代表され、特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000にある物を選定使用する事が好ましい。

## 【0098】

## (2-6) エステル化ポリビニルフェノール共重合体

エステル化ポリビニルフェノール共重合体の具体的な例としては、例えば、p-ビニルフェノールと共に重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物または3元以上の多元共重合体のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物で代表され、特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000の物とする事が良い。ところで、p-ビニルフェノールと共に重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

#### (2-7) エステル化ポリイソプロペニルフェノール

エステル化ポリイソプロペニルフェノールとしては、p-イソプロペニルフェノールのホモポリマーのフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物で代表され、特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000にある物を選定使用する事が好ましい。

#### 【0099】

#### (2-8) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体

エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体の具体的な例としては、例えば、p-イソプロペニルフェノールと共に重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物または3元以上の多元共重合体のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物で代表され、特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000の物とする事が良い。ところで、p-イソプロペニルフェノールと共に重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、

アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

#### 【0100】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、硬化剤（2）として好ましい態様例は（2-1）の単独や（2-2）の単独系または（2-3）の単独系また更にはそれらの2種以上から成る併用系とする態様が挙げられる。特に最も好ましい硬化剤（2）の態様例としては（2-2）エステル化フェノールアルキル樹脂の単独である。

#### 【0101】

本発明において硬化剤（2）は、10倍質量の40℃乃至80℃純水と混合させてなる水溶液のイオン伝導度が $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする、より好ましくは $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $3 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とすることで、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できるから好ましい。本発明の硬化剤は、イオン伝導度を $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする為に、あらかじめ脱イオン精製方法を経て製造されたものとして良く、その脱イオン精製方法としては、例えば、遊離イオン水抽出分離精製法、溶剤抽出精製法、限外口過精製法等であって良く、特に制約はない。

また硬化剤（2）は、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物中に占める割合として10乃至50質量%である。10質量%以上でエポキシ樹脂（1）の硬化性が良好であり、信頼性の高い液晶表示セル用シール剤組成物が得られるので好ましく、また50質量%以下とすることが硬化剤の未反応物の残留を抑制することができると共に硬化物の架橋密度ならびに液晶セルシール接着信頼性を良好に保つことができ好ましい。

#### 【0102】

本発明に用いる硬化剤（2）は、より詳しくは、以下の（2-a）乃至（2-h）で示されるフェノール化合物またはフェノール樹脂を得て後、それぞれ、その活性フェノール性水酸基をエステル化した化合物群を用いる事で良く、（2-1）の具体例として（2-a）のエステル化物が、（2-2）の具体例として（2-b）のエステル化物が、（2-3）の具体例として（2-c）のエステル化

物が、(2-4)の具体例として(2-d)のエステル化物が、(2-5)の具体例として(2-e)のエステル化物が、(2-6)の具体例として(2-f)のエステル化物を、(2-7)の具体例として(2-g)のエステル化物が、(2-8)の具体例として(2-h)のエステル化物が好ましく使用できる。

- (2-a) フェノールノボラック樹脂
- (2-b) フェノールアラルキル樹脂
- (2-c) 脂環化合物変性ノボラック樹脂
- (2-d) 多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
- (2-e) ポリビニルフェノール
- (2-f) ポリビニルフェノール共重合体
- (2-g) ポリイソプロペニルフェノール
- (2-h) ポリイソプロペニルフェノール共重合体

これらのフェノール樹脂のエステル化方法は公知の方法が用いられるが、具体的には以下の通りである。

#### 【0103】

すなわち、上述のようなフェノール性水酸基をエステル化する際に用いるエステル化剤としては、有機カルボン酸無水物、有機カルボン酸ハライド、有機カルボン酸のいずれでも良い。誘導したいエステルの炭素数によるエステル化剤の特徴により都合の良いものを選択すればよい。このエステル化剤を具体的に例示すれば、無水酢酸、アセチルクロライド、アセチルプロマイド、酢酸、無水プロピオン酸、プロピオン酸クロライド、プロピオン酸プロマイド、プロピオン酸、無水酪酸、酪酸クロライド、酪酸、無水吉草酸、吉草酸クロライド、吉草酸プロマイド、吉草酸、ピバリン酸クロライド、ピバリン酸、フェニル酢酸、フェニル酢酸クロライド、2-フェニルプロピオン酸、3-フェニルプロピオン酸、o-トリル酢酸、m-トリル酢酸、p-トリル酢酸、クメン酸等を挙げることが出来る。

#### 【0104】

これらのエステル化剤は単独あるいは任意の2種類以上を併用して用いることも可能である。

## 【0105】

その使用量は、水酸基に対して10モル%以上で用いればよく、上限は特に限定されず、過剰に用いて充分にエステル化を進行させた場合、過剰のエステル化剤は反応終了後除去すればよいが、現実的には反応容積効率、コスト等の観点から、水酸基に対し10倍モル以下、好ましくは5倍モル以下、さらに好ましくは3倍モル以下が良い。

## 【0106】

具体的な反応は、エステル化剤の種類によって異なるが、それについて述べれば有機カルボン酸無水物については、一般に用いられる反応で良い。

## 【0107】

すなわち、フェノール性水酸基に対しエステル化するべき任意の量の有機カルボン酸無水物を反応させたのち、副成する有機カルボン酸、過剰の有機カルボン酸無水物を常圧蒸留、減圧蒸留、水洗、炭酸塩等の弱塩基水洗浄等任意の方法もしくはそれらの組み合わせによって除去する事により、目的とするエステル化合物を得るものである。すなわち部分エステル化を行う際は、フェノール性水酸基に対して任意の量、すなわち、本発明の樹脂組成物においては10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いるので、10モル%以上の有機カルボン酸無水物を用い、完全にエステル化する際にはフェノール性水酸基に対して等モル以上、溶剤を兼ねればその上限は特に制限されるものではないが、経済効率、反応の容積効率を考慮すれば10倍モル%以下で用いればよい。なお、この使用量は後述の有機カルボン酸を用いた反応の際にも同様である。

## 【0108】

一般に本反応においては、ピリジン、ピペリジン、トリエチルアミン等の反応に対しては不活性な有機塩基の存在下において行うことが多いが、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物を液晶表示素子等の電気・電子分野に用いる場合、これらの含窒素有機塩基が残存することを避けなければならない。このため、最終的には水洗行程を導入する事が望ましい。しかしながら、該エステル化反応においてはこれら有機塩基を用いなくとも充分反応は進行する。そのため、該エステル化反応に際しては有機塩基を用いないことが最も望ましい。

## 【0109】

反応温度は60℃乃至200℃の範囲、望ましくは80℃乃至180℃の範囲、特に望ましくは100℃乃至160℃の範囲が望ましい。

## 【0110】

反応時間は反応基質の種類や反応温度に大きく左右されるが、およそ1時間乃至25時間の範囲であり、現実的には高速液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィー等でエステル化剤の消失や水酸基の消失などを追跡しつつ終点を決定することが望ましい。

## 【0111】

反応における溶媒は用いても用いなくても良い。原料とするフェノール性水酸基を有する物質が反応温度に於いて充分溶融し、且つエステル化剤が液体である場合、また反応温度において溶融、あるいは樹脂に溶解し反応に支障がない場合には無溶媒で反応を行えばよい。

## 【0112】

溶媒を必要とするならば、反応に不活性な溶媒であれば全て使用することが出来る。それらを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、ジフェニルエーテル等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、等を単独で、あるいは任意の組み合わせで用いることが出来る。

## 【0113】

反応は常圧、加圧（オートクレーブ中）、減圧のいずれでもよく、また反応系の雰囲気は空气中、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中のいずれでも良いが好ましくは窒素雰囲気下が良い。

## 【0114】

次に、エステル化剤として有機カルボン酸ハライドを用いる場合における反応

について説明する。この場合も一般に用いられる手法を用いることが出来る。

## 【0115】

すなわち、フェノール性水酸基に対してエステル化するべき任意の量の有機カルボン酸ハライドを反応させれば良い。この場合、副生するハロゲン化水素は、ピリジン、ピペラジン、トリエチルアミン等の反応に不活性な塩基を必要量存在させて系内においてトラップする方法と、ガスとして反応中に順次速やかに系外に放出し、反応系外に設置された水またはアルカリトラップを用いて捕捉する場合が考えられるが、先に示した理由により、含窒素化合物、イオン性化合物の混入を避けるためハロゲン化水素ガスは反応中速やかに系外に放出する方法が好ましい。

## 【0116】

この時、やはり反応に不活性なガスの気流下において反応を行うとより好ましい。

## 【0117】

有機カルボン酸ハライドの使用量は部分エステル化を行う際は、フェノール性水酸基に対して任意の量、すなわち本発明記載の硬化剤では10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いるので、10モル%以上の有機カルボン酸ハライドを用い、完全にエステル化する際にはフェノール性水酸基に対して等モルもしくは小過剰を用いればよく、大過剰用いることは特に制限されるものではないが、経済効率、反応の容積効率、さらに反応後の処理工程の煩雑さを考慮すれば水酸基に対して10倍モル以下、好ましくは5倍モル、さらに好ましくは3倍モルの範囲で用いればよい。

## 【0118】

反応温度、反応における溶媒の使用、反応の形態に関しては先の有機カルボン酸無水物の場合に準じればよい。

## 【0119】

また、エステル化剤として有機カルボン酸を用いる場合に関してはほぼ有機カルボン酸無水物に準じればよいが、反応に際して酸触媒を必要とする。それを例示すれば、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン

酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ジメチルスルホン酸、ジエチルスルホン酸等の有機スルホン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸に代表される超強酸、アルカンスルホン酸型に代表される酸性イオン交換樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸型に代表される超強酸型イオン交換樹脂等である。

## 【0120】

その使用量は、原料の重量に対して超強酸の場合が0.00001乃至5質量%、好ましくは0.0001乃至1質量%、より好ましくは0.001乃至0.1質量%の範囲、イオン交換樹脂類の場合が1乃至100質量%、好ましくは10乃至50質量%の範囲、その他の場合は0.01乃至10質量%、好ましくは0.1乃至5質量%の範囲である。この範囲を下まわると反応速度が低下し、現実的な反応時間では完結しない。またこの範囲より大きくなると、副反応が無視できなくなり、あるいは触媒の除去の行程の煩雑さ等を含めてコストの増大に繋がる。

## 【0121】

以上、3種類のエステル化剤についてその反応を説明してきたが、いずれの場合もより精製度の高いエステル化物を得る必要のある場合には、反応終了後、水洗行程を導入すればよい。その場合はトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の、水洗可能な溶媒を用いて、洗浄廃水に酸性成分、イオン性不純物が混入しなくなるまで洗浄すればよい。

## 【0122】

また、本発明記載の硬化剤(2)においては、そのエステル化率は10モル%乃至100モル%の範囲であるが、好ましくは50モル%乃至100モル%、さらに好ましくは80モル%乃至100モル%の範囲である。

## 【0123】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、硬化剤(2)として好ましい態様例は(2-1)の単独や(2-2)の単独系または(2-3)の単独系また更にはそれらの2種以上から成る併用系とする態様が挙げられる。また、エステル変性前のフェノール化合物を併用する態様も挙げられるが、特に最も好ましい硬化剤(2)の態様例としては(2-1)エステル化フェノールノボラック樹脂あ

るいは(2-2)エステル化フェノールアラルキル樹脂の単独である。

また、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、必要に応じて、前記硬化剤(2)と一緒に以下の潜在性エポキシ硬化剤を併用使用しても良い。併用する際の好ましい割合は、硬化剤中に占める硬化剤(2)：潜在性エポキシ硬化剤の質量比で表し、(100:1)乃至(100:50)の範囲である。

#### 【0124】

潜在性エポキシ硬化剤としては、例えば、4,4-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド及びその誘導体、2塩基酸ジビドラジッド化合物、芳香族アリルエーテル化合物、三フッ化ホウ素ーアミンコンプレックス、ビニルエーテルブロックカルボン酸化合物、芳香族アリルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0125】

液晶表示セル用シール剤組成物中の硬化剤(2)の含有量を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、クロマト分取法、赤外吸収スペクトル法、官能基分析法、溶液／固体NMR(核磁気共鳴スペクトル)法を適宜組み合わせて行って良い。

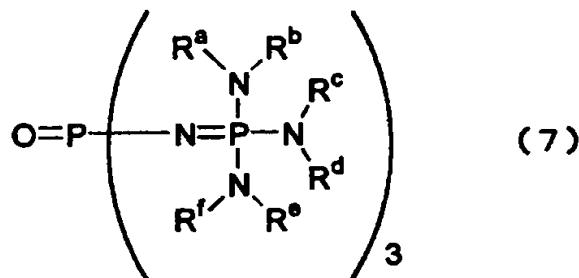
#### 【0126】

##### 〔(3) 硬化促進剤〕

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物で用いる硬化促進剤(3)として最も好ましいのは、下記一般式(7)〔化23〕で示されるホスフィンオキシド化合物(以下の記載ではfosfazene化合物とも言う)を硬化促進剤に用いた場合である。

#### 【0127】

##### 〔化23〕



## 【0128】

(式中、 $R^a$ 乃至 $R^f$ は水素原子、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基あるいは炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一であっても、それぞれ異なっていても良い。)

## 【0129】

上記一般式(7)で表される $R^a$ 乃至 $R^f$ は、全て同一であっても異なっていても良く、それらを具体的に挙げれば水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、3-メチル-2-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ヘプチル基、3-ヘプチル基、1-オクチル基、2-オクチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、ノニル基またはデシル基等の脂肪族炭化水素、フェニル基、トルイル基、ベンジル基、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル基等の含芳香族炭化水素基を挙げることが出来る。

## 【0130】

これらのうち、好ましいものはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基またはシクロヘキシル基の様な炭素数1~6の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

## 【0131】

ホスフィン誘導体の1種である前記ホスフィンオキシド化合物は、G.N.Koian et al. Journal of General Chemistry of The USSR, 55, 1453(1985)に記載されているように、オキシ三塩化リンに3分子のイミノトリスアミノ（無置換、一置換、二置換）ホスホランを反応させて合成することができる。更に、精製が必要であればカラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の汎用される方法により精製することが出来る。

この様にして得られるホスフィンオキシド化合物は、通常固体である。

## 【0132】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物中にしめる硬化促進剤であるホスフィ

ンオキシド化合物の割合は、0.1乃至5質量%、好ましくは0.2乃至4.5質量%、更に好ましくは0.3乃至4質量%である。

### 【0133】

また、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物においては、このホスフィンオキシド化合物以外の一般的の用いられる公知の硬化促進剤、例えば2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類またはその塩、1,1-ジアルキル尿素誘導体、ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体またはその塩、アミン化合物とジイソシアナート化合物との固溶体またはその塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールまたはその塩、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7やその塩、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-ノネン-5やその塩、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7やその塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類等をホスフィンオキシド化合物の0.5質量%乃至500質量%の範囲で併用しても良い。

前記した中から室温活性は低く、貯蔵安定性に富むものが好ましく、その意味では1,1-ジアルキル尿素誘導体を併用使用する事が良い。

好ましくは、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の総和含有量が50 ppm以下、より好ましくは30 ppm以下、特に好ましくは15 ppm以下とする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示セル用シール剤組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し実質的に遊離イオンが移行するのを回避できる。アルカリ金属の含有量の総和が50 ppm以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば溶剤抽出精製法等の既に公知の方法で行って良い。

### 【0134】

(1、1-ジアルキル尿素誘導体)

例えば、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン 等が代表例である。

### 【0135】

(イミダゾール誘導体)

例えば、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-n-ペントデシルイミダゾールやそれらのマイクロカプセル化物で代表される。

## 【0136】

(イミダゾール化合物と芳香族酸無水物との錯体)

例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾールの無水ピロメリット塩、2-メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩等で代表される。

## 【0137】

(イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはそれらのアダクト誘導体)

活性水素基を持つイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体であればいずれでも用いる事ができる。例えば多官能エポキシ化合物と、イミダゾール化合物と、前記多官能エポキシ化合物の質量を量にして2倍の量を越さない量のフェノールノボラック樹脂との反応生成物よりなり、多価エポキシ化合物中のエポキシ基対イミダゾール化合物の分子の比が(0.8:1)乃至(2.2:1)の範囲である70℃乃至150℃の軟化点温度を示す硬化促進剤組成物が例示出来る。また、エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ、さらにヒドロキシスチレン樹脂を反応させて得られたアダクト誘導体が、また更には、エポキシ樹脂と分子中に一級のアミノ基を持たない窒素塩基を有する化合物(イミダゾール化合物を含む)とGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量が2000乃至10000のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのアダクト誘導体がそれぞれ例示出来る。

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト誘導体は、融点が70乃至150℃であるものを選定使用することがより好ましい。

## 【0138】

(ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体)

ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、特に制約するものでは無いが、既に公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導されるアダ

クト体で代表される。より、具体例としては例えばエポキシ樹脂とポリアミンとの付加反応物に酸性水酸基を2個以上有する化合物を反応させて得られるアダクト体が挙げられる。酸性水酸基を2個以上有する化合物としてはフェノール樹脂、変性フェノール樹脂、ポリカルボン酸等がある。

## 【0139】

(アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体)

アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体としては、既に公知の第1乃至第2級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られる付加体で代表される。またアミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体の変性誘導体としては、例えば、N,N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させてなる付加体の誘導体が例示出来る。また、該付加誘導体の軟化点60℃以上でかつ3級アミノ基を持つ粉末状付加誘導体の粒子表面に均一にジイソシアナート化合物を接触させて得られる組成物等が例示出来る。

## 【0140】

(トリスジメチルアミノメチルフェノール塩)

トリスジメチルアミノメチルフェノール塩には、例えば、トリスジメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールオレイン酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノール蟻酸塩等が挙げられる。

## 【0141】

(1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩)

1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩(以下単にDBU塩と呼ぶ)には、例えば、DBUフェノール塩、DBU多価フェノール化合物塩、DBUポリフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBUオレイン酸塩、DBU蟻酸塩等が代表的な例である。

## 【0142】

(1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-ノネン-5塩)

1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-ノネン-5塩(以下単にDBN塩と呼ぶ)には、例えば、DBNフェノール塩、DBN多価フェノール化合物塩、

DBNポリフェノール塩、DBNオクチル酸塩、DBNオレイン酸塩、DBN蟻酸塩、DBNパラトルエンスルфон酸塩等が代表的な例である。

## 【0143】

(6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7塩)

6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7塩(以下単にDB塩と呼ぶ)には、例えば、DBフェノール塩、DB多価フェノール化合物塩、DBポリフェノール塩、DBオクチル酸塩、DBオレイン酸塩、DB蟻酸塩、DBパラトルエンスルfon酸塩等が代表的な例である。

## 【0144】

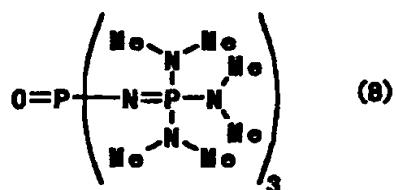
本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では硬化促進剤(3)の0.1乃至5質量%を含有させることが肝要である。0.1質量%以上であれば硬化剤(2)の硬化活性を加熱硬化時に十分引き出す事が出来る。また5質量%以内で使用すれば得られるエポキシ樹脂組成物の25℃保存安定性を著しく悪化させることなく本発明の課題を解決できるからである。

## 【0145】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では硬化促進剤(3)として特に好ましい例は、下記式(8)【化21】に示すようなホスフィンオキシド化合物である。あるいは、該ホスフィンオキシド化合物を主として含有する硬化促進剤組成物である。

## 【0146】

## 【化24】



## 【0147】

(式中、Meとはメチル基を表す。)

なお、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物中に硬化促進剤の含有割合を測定する方法には特に制約はないが、例えば、クロマト分取法、水抽出分取法、赤外吸収スペクトル法、リン元素分析法等を組み合わせて実施されて良い。

#### 【0148】

##### 〔(4) 無機質充填剤〕

本発明で用いる無機質充填剤(4)には、通常電子材料分野で無機充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス纖維等が挙げられる。

好ましくは、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の含有量の総和量が50 ppm以下、より好ましくは30 ppm以下、特に好ましくは15 ppm以下とする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示セル用シール剤組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し実質的に遊離イオンが移行するのを回避できる。アルカリ金属の含有量の総和を50 ppm以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば製造原料の段階で水溶液化しイオン交換法精製法等の製造精製方法で得たものとする事が良い。

#### 【0149】

また、無機質充填剤(4)は、632.8 nm波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加積曲線上の99重量%粒子径値が5 μm以下にあるものが好ましく、また質量加積曲線上の50重量%値で示される重量平均粒子径値が0.005乃至1 μmの範囲とする事がより好ましい。

#### 【0150】

一般的には質量加積曲線上の99質量%粒子径値が5 μm以下である無機質充填剤を用いると液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

#### 【0151】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では無機質充填剤(4)の含有割合として5乃至30質量%である。5質量%以上含有させる事でスクリーン印刷また

はディスペンサー塗布作業性を実質的に向上でき好ましい。また、30質量%以下とすることで組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷時のカスレ又はディスペンサー詰まりを多発することなく塗布作業が出来好ましい。7乃至25質量%の範囲が好ましく、10~20質量%の範囲が特に好ましい。

#### 【0152】

また、無機質充填剤(4)は特に制約するものではないが、事前にエポキシ樹脂(1)やシランカップリング剤(5)でグラフト化変性させてのち使用することが好ましい。

グラフト化変性は無機充填剤(4)の一部または全部に対してグラフト化変性されていてよい。その際、グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表され、通常無機質充填剤(4)の100質量部当たりエポキシ樹脂(1)、シランカップリング剤(5)のいずれか又は双方が1乃至50質量部化学的に結合されていることが好ましい。

#### 【0153】

無機質充填剤(4)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、蛍光X線回析スペクトル法、元素分析法、熱分解残渣法、湿式分解-原子吸光法等が挙げられ、必要に応じてそれらを適宜組み合わせて実施して良い。

#### 【0154】

##### 〔(5) シランカップリング剤〕

本発明においては(5)シランカップリング剤は、液晶表示セル用シール剤組成物中に0.1乃至5質量%の範囲とする。0.1質量%以上の使用でガラス基板に対する接着性が確保でき、5質量%以下の使用で実質的に非滲み出し性と接着信頼性を同時に確保出来、好ましい。より好ましくは0.5乃至3質量%である。

#### 【0155】

シランカップリング剤(5)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、液体クロマト分取-核磁気共鳴スペクトル法、液体クロマト-元素分析法等が挙げられる。

## 【0156】

シランカップリング剤(5)としてはいずれでも使用することができるが、例えばトリアルコキシシラン化合物またはメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。好ましくは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -イミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -イミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでもグリシジルシランが特に好みしい。

## 【0157】

## 〔(6) ゴム状ポリマー微粒子〕

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物においては、捩り振子法と言われる Torsional Braided Analyzer(以下単にTBAと呼ぶ。)で求めた軟化点温度で、0°C以下の軟化点温度を持ち電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が5μm以下のゴム状ポリマー微粒子(6)(以下の記載では単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。)を1乃至15質量%含有させる事が肝要である。その際、前記ゴム状ポリマー微粒子の一次粒子の平均粒子径としては0.01乃至5μmがより好ましく、更に好ましくは0.01乃至3μmとすることが良く、0.05乃至2μmがより特に好ましい。

## 【0158】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物中にゴム状ポリマー微粒子が1質量%以上の使用で、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物を用いて製造される液晶表示素子自体のプレッシャークッカーテスト後の接着信頼性を向上出来好ましい。また15質量%以下とする事で硬化体に必要な耐熱剛性を確保出来、好ましい。より好ましくは3乃至12.5質量%の範囲で含有させる事が挙げられる。特に、ゴム状ポリマー微粒子(6)を液晶表示セル用シール剤組成物中に占める割合で5乃至10質量%とする事がより特に好ましい。

## 【0159】

また、ゴム状ポリマー微粒子(6)の軟化点温度を0°C以下とすることで、低温下での接着信頼性がより向上する傾向にあり、好ましい。また更に、ゴム状ポリマー微粒子(6)の一次粒子径が5μm以下とすることにより、液晶セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができると共に液晶表示応答速度をも向上することができる。

## 【0160】

特に好ましいゴム状ポリマー微粒子(6)としては、-30°C以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.01乃至3μmの範囲のシリコンゴム微粒子、及び/またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子である事が挙げられ、更に好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子(6)が架橋性ゴム粒子である事が良い。

## 【0161】

これらのゴム状ポリマー微粒子(6)は軟化点温度が0°C以下であれば既に公知の以下のゴム状ポリマーを適宜選定使用できる。例えばアクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー、ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー、複合化ゴムやエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーはエポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。

## 【0162】

これら液晶表示セル用シール剤組成物に用いるゴム状ポリマー微粒子（6）は前記したものの中から1種または2種以上で使用してよい。

## 【0163】

これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

## 【0164】

## &lt;アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子&gt;

アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、コア部がアクリルゴムからなるコア／シェル型エマルションを乾燥して得られる粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法、また更には、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調整後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させてなる樹脂組成物を用いる方法などがある。

## 【0165】

## &lt;シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子&gt;

シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、粉末状のシリコンゴム微粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法がある。

## 【0166】

## &lt;共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子&gt;

共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロブレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子が例示でき、すでに公知の物として良く、特に制約はない。市販品をそのまま使用して良い。より具体的な共役ジエンゴムの例としてはブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエン

とアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等がある。

## 【0167】

## &lt;オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子&gt;

オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物を入手し、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物として使用する方法も良い例である。

## 【0168】

## &lt;ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子&gt;

ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なポリエステルゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等から選ばれた少なくとも1種の2塩基酸とから誘導された低軟化点ポリエステル樹脂、また、前記2塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステル樹脂、または、ヒドロキシ多価カルボン酸等から誘導させた低軟化点ポリエステル樹脂が例示できる。

## 【0169】

## &lt;ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子&gt;

ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはゴム状ポリマー骨格にウレタン結合及び／または尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なウレタンゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分

と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、また更には、例えば、液状ポリシロキサンジアミン、液状ポリオレフィンジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン等から選ばれた少なくとも1種の長鎖ジアミン成分と、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン等を例示出来る。

## 【0170】

## &lt;複合化ゴム粒子&gt;

複合化ゴム粒子としては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポリマー及び／またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー等からなる微粒子が例示できる。

## 【0171】

## &lt;エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー&gt;

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例である。

そのエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する構造がゴム状ポリマー中に占める重量割合で0.1乃至2.5質量%であることが好ましい。

## 【0172】

エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造の含有量を0.1質量%以上2.5質量%以下とすることで得られる液晶表示セル用シール

材組成物の接着性が著しく向上するので好ましい。

## 【0173】

エポキシ基と反応しうる官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

## 【0174】

ゴム状ポリマーにはこれらの官能基のうち少なくとも1種を0.01乃至25質量%が好ましく、0.1乃至10質量%導入されているものが更に好ましい。

## 【0175】

それらの官能基の導入方法には特に限定は無く、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コアーシェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーへグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。

このなかでも共重合したり、グラフト重合方法することで、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を導入出来るので好ましい。

## 【0176】

本願発明の液晶表示セル用シール材組成物では、ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。

## 【0177】

エポキシ樹脂中に粒子として存在している事を判別する方法としては、特に制約は無いが、例えば濁りの全く無いエポキシ樹脂(1)とゴム状ポリマー微粒子(6)との混合物を作り同組成物を光学顕微鏡で観察しゴム状ポリマー微粒子の存在を確認する方法、または同組成物にポリメルカプタン系室温硬化剤またはポリアミン系室温硬化剤などの必要量を添加して得た硬化体の微小切断面をオスミウム酸染色増感して走査型電子顕微鏡(TEM)観察する方法または透過型電子顕微鏡(SEM)観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微IR測定して判別する方法等が適宜採用できる。

## 【0178】

また本発明の液晶シール剤組成物中にゴム状ポリマー微粒子（6）が微粒子として存在している事を判定する方法には、特に限定制約は無いが、例えばそのものの熱硬化物を得た後、その微小切断面をオスミウム酸染色増感してTEM観察またはSEM観察する方法、また同様にして得た硬化体破断面のSEM観察と同時に元素分布解析結果像と比較して判別する方法、または、硬化体表面を公知の方法で選択性を持たせてエッティング後にTEM観察またはSEM観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微赤外吸収スペクトル（顕微IR）測定して判別する方法、硬化体のミクロ層を熱線照射し分解発生してくるガス種成分から種別と共にその粒子径を判別する方法等が適宜採用できる。

#### 【0179】

また調整済みの液晶シール剤組成物中に含まれるゴム状ポリマー微粒子（6）の添加配合量を測定する方法としては、特に限定制約は無いが、例えばその液晶シール剤組成物の赤外線吸収スペクトル（IR）からゴム状ポリマー微粒子に特定されて現れる吸収スペクトルの検量線から求める方法、IR分析から特定されたゴム状ポリマー微粒子種を知り、そのゴム状ポリマー微粒子種で発現することが明らかな作用効果の指標量としてTBA測定による低温域の弾性率減衰率量〔G''〕から求める方法、熱分解ガスクロマトグラフィー法、元素分析法、硬化体の複数のSEM写真からゴム状ポリマー微粒子占有体積を求め比重換算して求める方法、加熱分解ガス成分分析から求める方法等を適宜採用して良い。そして本発明の液晶表示セル用シール剤組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子（6）がエポキシ樹脂（1）と事前にグラフトしていくても良く、グラフトしていないても良い。

#### 【0180】

##### 〔(7) 溶剤〕

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、前記（1）乃至（6）を含有して成る液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対し、更に、エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が150℃乃至220℃の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤（7）を1乃至25質量部の範囲で含有させる事が好ましい。

溶剤を含有させる事でスクリーン印刷適性や接着被着体への濡れ性の向上が図れ

る。

好ましくは沸点が160℃乃至200℃の範囲にある高沸点溶剤が挙げられる。

#### 【0181】

液晶表示セル用シール剤組成物中の溶剤(7)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱風乾燥法、熱分解ガスクロマト法、液体クロマト分取-核磁気共鳴スペクトル法、ガスクロマト-マススペクトル法、液体クロマト-元素分析法等が挙げられる。

#### 【0182】

溶剤(7)の具体的な例としては、特に制約するものではないが、例えば、シクロヘキサンの如きケトン溶剤、エーテル溶剤、アセテート溶剤が好ましい例である。

#### 【0183】

エーテル溶剤としてより具体的な例として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジフェニルエーテルが挙げられる。

#### 【0184】

またアセテート溶剤として好ましくは、例えば、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコ

ールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、等で代表される。

## 【0185】

特に好ましい溶剤(7)としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートから選ばれた少なくとも1種とすることが良い。

## 【0186】

## 〔(8) 高軟化点アクリルポリマー微粒子〕

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では前記(1)乃至(6)または(1)乃至(7)からなる液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して、更に以下に示す高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)を0.1乃至2.5質量部の範囲で含有させて成るシール剤組成物がより更に好ましい。0.1質量部以上併用使用する事で、解決すべき課題のひとつである真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス一次接着工程で貫通泡や滲み出しの発生の無い確実なシール接着を一層確実なものとする事ができるから好ましい。また、2.5質量%以下の併用使用でギャップ出し性作業性を十分確保できる事から好ましい。

その高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)とは、TBAから求めた軟化点温度で50℃以上の軟化点温度を持ちかつ電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が2μm以下の高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)（以下単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。）である。

## 【0187】

高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)の一次粒子の平均粒子径は、2μm以下とすることでギャップ出し作業性が確保できる。一次粒子の平均粒子径は0.01乃至1μmの範囲とすることが好ましく、0.2乃至0.5μmの範囲とす

ることが最も好ましい。

#### 【0188】

高軟化点アクリルポリマー微粒子（8）は架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、架橋型がより好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子が最も好ましい。

#### 【0189】

微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子はポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に0. 1乃至50質量%の範囲、好ましくは1乃至10質量%の範囲、最も好ましくは1乃至3質量%にすることにより製造することができる。

#### 【0190】

微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、10gの高軟化点ポリマー微粒子を50gのメチルカルビトール溶剤中に分散し、25℃1時間攪拌後に濾過、濾液量とその濾液中のポリマー含有量（溶解量）を求め、ゲル分率（%）＝（溶解量／10g）×100とする指標である。このゲル分率指標で0～99%の範囲が好ましく、80乃至95%である更に好ましい。

#### 【0191】

高軟化点アクリルポリマー微粒子は、化学構造式から算出されるソルビリティーパラメーター（S P値）で9乃至11の範囲にあるものが好ましく9. 3乃至10. 5の範囲に有るものが更に好ましい。

#### 【0192】

高軟化点アクリルポリマー微粒子（8）の具体的な例としては、例えば、0. 1乃至50重量%の架橋性モノマーを共重合させてなる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を0. 1乃至50重量%の範囲で持つポリメタアクリル酸メチルエステルポリマーが例示できる。その高軟化点アクリルポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の1種の官能基を導入されている事がより一層好ましい。

更に好ましくは、60℃乃至150℃の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.

0.1乃至2μmの範囲にある事が良い。

#### 【0193】

ところで、本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、前記したゴム状ポリマー微粒子(6)と高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)とが事前に複合化されても良く、例えば、ゴム状ポリマー微粒子(6)がコア相をなし高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)がシェル相を形成してなるいわゆる(6)と(8)のコアシェル型複合微粒子Aとする態様を包含するものである。またその逆の高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子(6)をシェル相とするコアシェル型複合微粒子Bを用いる態様例も好ましく包含される。複合化する場合は前者のコアシェル型複合微粒子Aを使用することが好ましい。

コア相としてゴム状ポリマー微粒子(6)を内包するコアシェル型複合微粒子Aでは、コア：シェルの重量比が(1:0.3)乃至(1:2)の範囲にある事が良い。そのコアシェル型高軟化点ポリマー微粒子Aの具体例としては例えば日本ゼオン社製品・商品名「ゼオンF-351」が容易に入手出来、好ましく使用出来る。

#### 【0194】

液晶表示セル用シール剤組成物中の高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、凝固濾過法、固体核磁気共鳴スペクトル法等が挙げられる。

#### 【0195】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、(1)乃至(7)からなる本発明の液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対し、更に(8)高軟化点ポリマー微粒子の1乃至20質量部と併用して含有させてなる組成物がより好ましい態様である。

#### 【0196】

##### 〔(9)ワックス〕

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物は、必要に応じて更にワックス(9)を併用使用する事が好ましい。ワックス(9)の使用割合としては、本発明の液

晶表示セル用シール剤組成物 100質量部に対してワックスの0.1乃至5質量部含有する事が良い。

#### 【0197】

液晶表示セル用シール剤組成物中のワックス(9)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、固体核磁気共鳴スペクトル法、炭化水素溶剤抽出一分別定量等が挙げられる。

#### 【0198】

また、(1)乃至(7)からなる組成物、(7)を除く(1)乃至(8)からなる組成物、(1)乃至(8)からなる組成物のいずれか1種からなる液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対しワックスの0.1乃至5重量%含有させる事であっても良い。

すなわち、液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対してワックスを0.1質量部以上、5質量部以下とする事で、該硬化体の80℃、相対湿度95%以上の高温高湿環境下でその硬化物の80℃透湿度特性をよりいっそう小さくできるからである。それに伴って、高耐久性に富む液晶表示セルを製造可能ならしめるからである。

#### 【0199】

ワックス(9)としては特に限定はなくいずれのワックスでも使用することができる。例えば、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックス等が挙げられる。

#### 【0200】

このなかでも、融点が70℃以上150℃以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロッシュワックス、変性フィッシャートロッシュワックスが特に好ましい。

#### 【0201】

またワックス(9)を含有させてなる本発明の液晶表示セル用シール剤組成物では、その液晶表示セル用シール剤組成物の硬化前の状態に於いて、ワックスは独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡

観察による一次粒子の平均粒子径は、0.01乃至5μmの範囲にあることが好ましく、0.01乃至3μmの範囲にあることが更に好ましい。

## 【0202】

以下にワックス(9)のより具体的な例を示す。

## 【0203】

## (動物系天然ワックス)

例えば、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウ等が挙げられる。

## 【0204】

## (植物系天然ワックス)

例えば、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ケーンワックス等が挙げられる。

## 【0205】

## (鉱物系天然ワックス)

例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。

## 【0206】

## (石油系ワックス)

例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる

## 【0207】

## (合成炭化水素系ワックス)

例えば、フィッシャートロプッシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックス及びその誘導体等が挙げられる

## 【0208】

## (変性ワックス)

例えば、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックス等が挙げられる。

## 【0209】

## (水素化ワックス)

例えば、ステアリン酸アミドワックス等のアミドワックス、ポリエステルワッ

クス、オパールワックス等が挙げられる。

#### 【0210】

##### 【(10) ギャップ出しコントロール剤】

ギャップ出しコントロール剤(10)とは、液晶表示素子のギャップ幅を3乃至7μmの幅で任意かつ正確に調節することができる物質の事であり、このようなものであれば有機質または無機質のいずれでも使用することができる。

#### 【0211】

ギャップ出しコントロール剤(10)は必要に応じて本発明の液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して0.1乃至5質量部の割合で適宜含有させることが好ましい。好ましくは0.5乃至2.5質量部の範囲である。

#### 【0212】

液晶表示セル用シール剤組成物中のギャップ出しコントロール剤(10)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、硬化体によるSEM像画像解析法、同TEM像画像解析法、分級濾別法、熱分解ガスクロマト法、加熱残渣-蛍光X線回析法、元素分析法等が挙げられる。

#### 【0213】

ギャップ出しコントロール剤(10)としては例えば、エポキシ樹脂(1)又は必要に応じて用いる溶剤(7)などによって変形や溶解、膨潤されない真球状、サッカーボール状粒子、棒状纖維等の上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子が挙げられる。

#### 【0214】

ギャップ出しコントロール剤(10)の無機質粒子の例としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短纖維、金属短纖維、金属粉等が挙げられる。

#### 【0215】

また、有機質のギャップ出しコントロール剤(10)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子や、その他、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子等が挙げられる。

#### 【0216】

無機質粒子はギャップ精度を高精度で制御可能であるので特に好ましい例であ

る。

## 【0217】

## [その他添加剤]

必要に応じて更に、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

## 【0218】

## [液晶表示セル用シール剤組成物の調整方法]

本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物の調整は(1)エポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6)0°C以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5μm以下であるゴム状ポリマー微粒子、更に必要に応じて(7)溶剤、(8)50°C以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2μm以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(9)ワックス、(10)ギャップ出しコントロール剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等のその他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く特に限定はない。

混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、湿式媒体分散機等の混練機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。

## 【0219】

## [液晶表示セル用シール剤組成物の物性]

液晶表示セル用シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、B型粘度計による25°C粘度が1乃至1000Pa·sの範囲が好ましく、5乃至500Pa·sの範囲がより好ましく、10乃至200Pa·sの範囲が最も好ましい。本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物は事前に加熱養生等の方法で前記した範囲の粘度調製を経て製造されて良い。

## 【0220】

またB型粘度計のローター番号を同一とする毎分10回転のズリ速度から求められた10rpm粘度値と1回転ズリ速度の時の1rpm粘度値の比(1rpm粘度値/10rpm粘度値)であらわされるチクソ指数には、特に制約は無いが

、好ましくは1乃至3の範囲である事がよい。

### 【0221】

#### [液晶表示セルの製造方法]

本願発明の液晶表示セルの製造方法とは、本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70℃乃至120℃でプレキュア後、前記処理を実施していない基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる事を特徴とする液晶表示セルの製造方法である。

その際、溶剤を含有してなる液晶表示セル用シール剤組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュアが必要である。プレキュア条件には特に制約はないが、含有する溶剤分を100としてその少なくとも95重量%以上が脱溶剤化でき、かつ含有する硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択する事が一般的であり、70℃乃至120℃が好ましい。一般的なプレキュア条件としてより好ましくはプレキュア温度が80℃乃至100℃の範囲、熱処理時間として30分乃至5分である。高温化するほど短時間乾燥にする事が好ましい。120℃を超えたプレキュアであっても脱溶剤化は可能であるが、硬化反応の進行でギャップ幅の精度が低下する傾向にあり注意が必要である。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然の事として酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。

### 【0222】

基板に液晶表示セル用シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行って良い。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥した後、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではないが、100℃乃至200℃で24乃至0.5時間、より好ましくは110℃

乃至180℃で24乃至1時間とする事が良い。

また、熱圧締・接着工程を枚葉熱プレスでもって実施する際は、仮接着性を確保出来る条件、特に制約するものでは無いが、好ましくは110℃乃至180℃で10乃至2分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オーブン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造されて良い。

ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚づづ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加える事が出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧締接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。

また前記した熱圧締・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスとする事であっても何ら問題ない。

### 【0223】

#### [液晶表示素子]

また本願発明の液晶表示素子とは、本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70℃乃至120℃でプレキュア後、前記処理を実施していない基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧締処理し、該対基板を例えば3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる事で得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。

2液型液晶シール剤組成物としては特に限定はない。例えばエポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる2液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる2液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とかなる2液型液晶シール剤組成物等を例示できる。

液晶材料にも制約は無く例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。

本願発明で用いられる液晶表示素子としては、例えば、エム シャツト (M. S chadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W. H e l f r i c h) らが提唱した

TN型 (Twisted Nematic) の液晶素子あるいはSTN型 (Super Twisted Nematic) の液晶素子、または、クラーク (N. A. Clark) とラガウェル (S. T. Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター (TFT) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

## 【0224】

## 【実施例】

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。例中記載の%、部とはそれぞれ質量%、質量部を意味する。

また、例中用いた原材料種（略記号）は以下の通りである。

## 【0225】

## [試験方法]

## (貯蔵安定性試験)

液晶表示セル用シール剤組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封してのち、密封時の20°C B型粘度値を100とし-10°C/30日経過後の同粘度値の変化率で表す。10%未満の変化率であった場合貯蔵安定性が良好の意味で記号○で、また11乃至50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号△で、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号×で例中に記載した。

## 【0226】

## (塗付作業性試験)

冰点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された液晶表示セル用シール剤組成物を取り出し、2時間かけて室温25°Cに戻した。その時点の25°C B型粘度値を100とし25°Cで12時間放置後の粘度変化率で表し、15%未満の変化率である場合を塗付作業性は良好として記号○で、また16乃至50%の変化率であった場合を塗付作業性にやや欠けるとして記号△で、50%を超える変化がある場合を塗付作業適性に著しく欠けるの意味で記号×で例中に記載した。

## 【0227】

## (Bステージ化組成物の80°C乃至120°C E型粘度特性)

各例の液晶表示セル用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で20分熱処理させて得られたBステージ化組成物塊O. 6部をすばやく採取し、E型粘度計にて、 $80^\circ\text{C}$ から $1^\circ\text{C}/2\text{分}$ の等速昇温させ $120^\circ\text{C}$ までの温度-粘度曲線を求めた。その温度-粘度曲線から $80^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ の範囲下の最低粘度（ボトム粘度とも呼ぶ）を読み取り、その値が $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満である場合を例中では記号×（-）で示し、また $5$ 乃至 $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である場合を記号○で、また $501$ 乃至 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である場合を記号○で示した。また $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を越える場合を記号×（+）で示す。

### 【0228】

#### （透湿度特性）

各例の液晶表示セル用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で30分熱処理後、更に $150^\circ\text{C}$ で90分熱硬化させて得られた硬化膜を切り出し、日本工業規格（JIS）の防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）JIS-Z-0208に準じた透湿度試験を実施し、 $80^\circ\text{C}$ 時の24時間で透湿した膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの水蒸気量（単位： $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hrs}$ ）を求めた。その結果、透湿度特性が $100\text{ g}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hrs}$ を下回る透湿度特性を示した場合をその液晶表示セル用シール剤組成物が低透湿性に優れると言う意味で例中では記号○で、また、 $80^\circ\text{C}$ 透湿度特性が $151\text{ g}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hrs}$ を超える場合をその液晶表示セル用シール剤組成物が低透湿性に欠ける事の意味で例中では記号×で記載した。 $80^\circ\text{C}$ 透湿度特性が $101$ 乃至 $150\text{ g}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hrs}$ である場合を記号△で例中に表示する。

### 【0229】

#### （硬化体の熱変形温度）

各例の液晶表示セル用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で30分熱処理後、更に $150^\circ\text{C}$ で90分熱硬化させて得られた硬化膜の小片（ $15\text{ mm角}$ ）を切り出し、該硬化体を $40^\circ\text{C}$ から $180^\circ\text{C}$ まで毎分 $5^\circ\text{C}$ の昇温下にTMA（Termomechanical analysis）測定した。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度（Tg）とした。

### 【0230】

## (硬化体の吸水率)

各例の液晶表示セル用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ $100\mu$ m厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で30分熱処理後、更に $150^{\circ}\text{C}$ で90分熱硬化させて得られた硬化膜を $100\text{mm}$ 角に切り出し、該硬化体を煮沸水に30分浸漬後の重量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に100を乗じた値を吸水率とした。

すなわち、吸水率(%) = (煮沸水浸漬後の質量増加量／試験前の質量) × 100で示す。

## 【0231】

## (遊離イオン濃度)

各例の液晶表示セル用シール剤組成物100質量部とその10倍質量の純水とを $60^{\circ}\text{C}$ で30分攪拌混和抽出させてなる水溶液のイオン伝導度を測定し、伝導度が $10\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下の場合を記号○で、また $10.1$ 乃至 $19.9\mu\text{s}/\text{cm}$ にある場合を記号△で、また $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の場合を記号×と、それぞれ例中に表示。

## 【0232】

## (接合シール試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルを拡大鏡を介して肉眼で観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

## 【0233】

## (セルの耐熱くさび引き剥がし試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに $60^{\circ}\text{C}$ 環境下でくさびを打ち込みその時の剥離状態で液晶表示セル用シール剤組成物の接着力を表す。その結果、基板の破壊である場合は耐熱接着性に優れる意味で記号○で、また、液晶表示セル用シール剤組成物の凝集破壊を一部伴う場合を耐熱接着性は良好の意味で記号○で、また界面剥離を伴う破壊が認められた場合は耐熱接着力に問題があるとして記号×で例中に表示した。

## 【0234】

## (液晶表示セル用シール剤組成物の非滲みだし性)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口から液晶のしきい値電圧が1.38ボルト、液晶の $\Delta \epsilon$ が1.2.4であるRC4087 [チッソ(株)] 液晶材料を真空法で封入した後、その封入口をストラクトボンドES-302 [三井化学(株) 製] で封口し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルのシール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かで非滲み出し性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を非滲み出し性が確保されているとして記号○で、シール際の近傍の1mm以内が正常に液晶表示されない場合をやや非滲み出し性に欠けるとして記号△で、またシール際の近傍1.1mmを超えて表示機能の異常を見た場合を非滲み出し性に著しく欠けるとして記号×と表示した。

## 【0235】

## (シール機能耐久性試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口からRC4087 [チッソ(株)] 液晶を注入し、その封入口をストラクトボンドES-302 [三井化学(株) 製] で封口し、液晶パネルを作製した。その液晶パネルを、85°C/RH95%の雰囲気下に250時間、同500時間、同1,000時間それぞれ放置後に取り出し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板をそれぞれ取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて表示機能の変化を観察した。その結果、表示ムラの発生が見られない場合を記号○で、表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で500μm以内に僅かに見られる場合を記号○で、表示ムラがシール際500μm以上に及び著しく表示機能の低下が発生したいる場合を記号×で、それぞれ例中に表示する。

## 【0236】

## [使用原材料等]

1. エポキシ樹脂 (1)

2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、大日本インキ製品・商品名「エピクロン830S」（平均分子量約350乃至370）を、3官能性ノボラックエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYDCN」（GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量約1000）を使用した。

### 2. 硬化剤 (2)

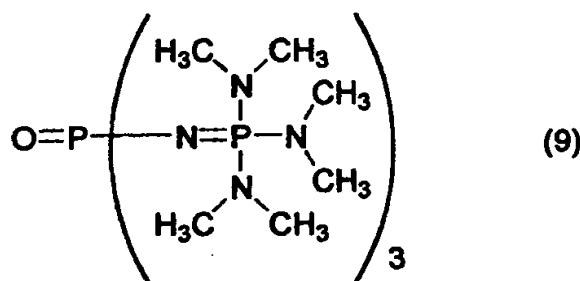
エステル化フェノールノボラック樹脂としては、群栄化学社製ノボラックPSM-4261を合成例2に従ってベンゾイルエステル化した樹脂を、フェノールアルキル樹脂としては三井化学製品「ザイロックXLC-225L」（フェノール核がp-キシリレン核とメチレン結合を介して結合されて成る該樹脂）から特にGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量が7150でかつ軟化点が84℃、遊離フェノール0.01%以下、塩素原子の含有量で0.01%以下、抽出水のイオン伝導度で $3 \mu s/cm$ の物を選定使用した。

### 3. 硬化促進剤 (3)

Journal of general chemistry of the USSR, 55, p1453 (1985) に記載の製造方法により下記一般式(9) [化25] で示される硬化促進剤（以下単にPZOと呼ぶ）を用いた。

【0237】

【化25】



【0238】

### 4. 無機質充填剤 (4)

無定型シリカとして信越化学製品・商品名「MU-120」（電子顕微鏡観察法で求めた一次一次平均粒子サイズ $0.07 \mu m$ ）を、球状シリカとして龍森社製・商品名「アドマファインSO-E1のγ-グリシドキシプロピルトリメトキ

シシランの6質量%乾式処理フィラー；以下単にS O - E 1 - 6と呼ぶ」を使用した。

### 5. カップリング剤（5）

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学製品・商品名K B M 403）を使用した。

### 6. ゴム状ポリマー微粒子（6）

以下に示す合成例1を経て調整した組成物を用いた。

#### 【0239】

##### （合成例1）

ゴム状ポリマー微粒子（微架橋型アクリルゴム微粒子；S 1と略称）含有エポキシ樹脂組成物（a）の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピクロン830S・大日本インキ化学工業（株）製）600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート350g、グリジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレオニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いで110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在化に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が0.05μmの微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）が均一に分散したエポキシ樹脂組成物（a）を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）含有量は37.9重量%と判明した。

また、エポキシ樹脂組成物（a）をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）の軟化点温度は-42℃を示した。

#### 【0240】

##### （合成例2）

温度計、攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたガラス製容器に、フェノールノボラック樹脂（商品名：PSM-4216、水酸基当量107g/eq：群栄化学（株）製）107gを装入し、内温を125℃まで昇温した。内温を同温度に保ち、攪拌を行いながら塩化ベンゾイル140.6gを2時間で滴下した。その後、125℃を保ちながら2時間反応を行った後、更に140℃まで昇温した。140～150℃において2時間熟成したのち、発生塩酸ガスを最高150℃／10mmHgの条件で減圧留去した。

ここで得られた樹脂を、トルエン1000gに溶解し、廃水が中性になるまで60～70℃において湯洗を行った後、トルエンを最高150℃／5mmHgの条件で留去して水酸基が完全にベンゾイル化された樹脂を210g得た。

#### 【0241】

##### （実施例1）

固体エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートYDCN」の15.5部をメチルカルビトールの9.9部に溶解したエポキシ樹脂組成物の25.4部と平均粒子径が0.05μmの微架橋型アクリルゴム微粒子（S1）が均一に分散したエポキシ樹脂組成物（a）の17.2部、硬化剤としてベンゾイル化ノボラック樹脂の28.4部をメチルカルビトールの9.8部に事前に溶解した硬化剤溶液38.2部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の1.5部、球状シリカ「SO-E1-6」の15.0部、カップリング剤としてKBM403の1.2部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール剤組成物（E1）を得た。

液晶表示セル用シール剤組成物（E1）は、エポキシ樹脂の含有量として26.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が6.5%、無機質充填剤含有量が16.5%、溶剤含有量が19.7%、シランカップリング剤含有量が1.2%、硬化剤含有量28.4%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

#### 【0242】

液晶表示セル用シール剤組成物（E1）の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試

験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果はそれぞれ表1に示した。

## 【0243】

液晶表示セル用シール剤組成物（E1）の100部に対し、太さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板（以下の記載では単にITO基板と呼ぶ）に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約 $20\sim22\text{ }\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、 $80^\circ\text{C}$ 熱風乾燥器で30分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03\text{ MPa}/\text{cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}/4$ 分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き $150^\circ\text{C}$ 加熱オーブン中に90分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

## 【0244】

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、 $120^\circ\text{C}/3$ 時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表1に示した。

## 【0245】

## (実施例2)

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートYDCN」の4.2部をプロピレンジカルゴニアセテートの8.7部に溶解したエポキシ樹脂組成物の12.9部と平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の微架橋型アクリルゴム微粒子（S1）が均一に分散したエポキシ樹脂組成物（a）の27.5部、硬化剤としてベンゾイル化ノボラック樹脂の24.3部をプロピレンジカルゴニアセテートの8.7部に事前に溶解した硬化剤溶液33.0部、硬化促進剤としてPZOの1.6部、無定形シリカ「MU-120」の2.1部、球状シリ

カ「S O - E 1 - 6」の21.2部、カップリング剤としてK B M 4 0 3の1.7部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール剤組成物（E 2）を得た。

液晶表示セル用シール剤組成物（E 2）、エポキシ樹脂の含有量として21.3%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が10.4%、無機質充填剤含有量が23.3%、溶剤含有量が17.4%、カップリング剤含有量が1.7%、硬化剤含有量24.3%、硬化促進剤含有量1.6%とからなる。液晶表示セル用シール剤組成物（E 2）の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果はそれぞれ表1に示した。

#### 【0246】

液晶表示セル用シール剤組成物（E 2）の100部に対し、太さ5 μ mのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5 mm、厚み約20～22 μ mからなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で15分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03 MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き150℃加熱オーブン中に90分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

#### 【0247】

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表1に示した。

#### 【0248】

## (実施例3)

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCNの4.1部をプロピレングリコールジアセテートの9.4部に溶解したエポキシ樹脂組成物の13.4部と平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)の26.8部、硬化剤としてベンゾイル化ノボラック樹脂の13.3部とザイロックXLC-225L 11.3部をプロピレングリコールジアセテートの9.3部に事前に溶解した硬化剤溶液33.9部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の2.1部、球状シリカ「SO-E1-6」の20.6部、カップリング剤としてKBM403の1.6部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール剤組成物(E3)を得た。

液晶表示セル用シール剤組成物(E3)、エポキシ樹脂の含有量として20.7%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が10.2%、無機質充填剤含有量が22.7%、溶剤含有量が18.7%、カップリング剤含有量が1.6%、硬化剤含有量24.6%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

液晶表示セル用シール剤組成物(E3)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果はそれぞれ表1に示した。

## 【0249】

液晶表示セル用シール剤組成物(E3)の100部に対し、太さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22 $\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で15分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き150℃加熱オーブン中に90分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発

生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

## 【0250】

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃／3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表1に示した。

## 【0251】

## (比較例1)

固形エポキシ樹脂でありかつ抽出水のイオン濃度が $62\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ であるGPCによる数平均分子量で約890のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の30部をメチルカルビトールの20部で溶解した液に、更に、加水分解性塩素の含有量で350ppmの液状型ビスフェノールF型エポキシ樹脂「エポミックR140特殊グレード」の106部、室温下ではエポキシ樹脂に非溶解性の潜在性エポキシ硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジッドの18部、硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールの0.2部、酸化チタン「CR-EL」の5部、球状シリカ「SO-E1-6」の3部、昭和電工製品無定型アルミナUA-5105の14.8部、エポキシシランの2部とを加え、予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール剤組成物(F1)を得た。

液晶表示セル用シール剤組成物(F1)は、一分子中に重量平均で2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として68%、無機質充填剤が11.9%、シランカップリング剤が1%、潜在性エポキシ硬化剤が9%、硬化促進剤が0.1%、溶剤が10%それぞれ含有されてなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が29Pa·s、1/10回転粘度の比で表されるチクソ指数が1.7であった。液晶表示セル用シール剤組成物(F1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果は表1に示した。

液晶表示セル用シール剤組成物（F1）の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20～22μmからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITOガラス基板を乗せ、位置合わせ後に、そのセットで10セットを多段プレスにてプレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>下に圧縮保持した状態下に150℃オーブンに90分放置し本硬化接着させた結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは無く、得られたセルを用いて行うシール機能耐久性試験に供した。その結果を表1に記載した。以上の結果、多段プレス方式による加熱接着方式による液晶表示素子の製造適性には富む事が判明。

また、同様に、液晶表示セル用シール剤組成物（F1）の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20～22μmからなるITOガラス基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃剛体枚葉熱プレスで4分加熱仮接着をさせた所、シール貫通泡の発生があり、よってエポキシ樹脂（F1）は枚葉熱プレス適性には欠ける事が判明した。

【0252】

【表1】

表1

項目 例番号	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
液晶表示セル用シール材組成物	E 1	E 2	E 3	F 1
貯蔵安定性試験結果	○	○	○	○
塗付作業性試験結果	○	○	○	○
接合シール試験結果				
シールラインの乱れ有無	なし	なし	なし	あり
貫通孔の有無	なし	なし	なし	あり
枚葉熱プレス適性	適す	適す	適す	不適
透湿度特性結果	○	○	○	△
Bステージ化物の80~120°C				
E型粘度特性	○	○	○	× (-)
硬化体の熱変形温度(°C)	118	115	110	115
硬化体の吸水率(%)	0.41	0.58	0.38	3.6
遊離イオン濃度測定結果	○	○	○	×
セルのカビ・引剥がし試験結果	◎	◎	◎	○
プレッシャークリー試験後の セルのカビ・開き試験結果	○	◎	◎	○
セルの非滲み出し性試験結果	○	○	○	×
シール機能耐久性試験結果				
250時間経過後	◎	◎	◎	○
500時間経過後	◎	◎	◎	△
1000時間経過後	◎	◎	◎	×

## 【0253】

## 【発明の効果】

本発明の液晶表示セル用シール剤組成物は、一液型で

- イ. 貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好で、
- ロ、プレキュア後の一時接着性が高く、
- ハ、その硬化体の熱変形温度は100°C以上と高く、
- 二. 枚葉プレス加熱接着方式に適合すると共に、非滲み出し性、非貫通泡性、シールラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れ、
- ホ、その硬化体は80°C低透湿性に優れ、
- ヘ、その硬化体は低吸水性に富み、
- ト、組成物から移行する電気伝導性イオンの存在が低く抑えられており、

チ、よって高温時の接着耐久性や得られる液晶表示セルが高温多湿環境下で長時間表示安定性が確保することができる事が明らかである。

#### 【0254】

特に、実施例1乃至実施例3で明らかな様に、本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物で製造された液晶表示素子は、その液晶表示セル用シール剤組成物自体のBステージ化組成物の80°C乃至120°C E型粘度特性で5乃至10000Pa·sにある事、その液晶表示セル用シール剤組成物自体の硬化体の80°C透湿度が、 $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下にある事、熱変形温度が100°C以上にある事、吸水率で2%以下である事、10倍質量の60°C純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $10\mu\text{s/cm}$ 以下にある事などの総合機能を同時に併せ持つ事が明らかであり、その結果、得られる液晶表示素子のシール機能耐久性が1000時間を越えた。

#### 【0255】

一方、比較例1では、液晶表示セル用シール剤組成物硬化膜物性の80°C透湿度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以上でかつ抽出水のイオン伝導度が $20\mu\text{s/cm}$ 以上である事から、多段プレス方式によって得られた液晶表示素子のシール機能耐久性試験の結果で500時間を越えた表示機能の安定保持は困難な事が明らかであり、結果として液晶表示素子の寿命が短命に終わっている。

#### 【0256】

すなわち、本願発明の液晶表示セル用シール剤組成物を用いて製造された液晶表示セルは高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保できる事が特徴である。本願発明の液晶表示素子では、車両等高温多湿状況において使用されるディスプレイとして用いることができる事が想知された。

【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】 (1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ10倍量の40℃乃至80℃純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $20\mu\text{s/cm}$ 以下にあるエポキシ樹脂15乃至83.8重量%、(2)10倍量の40℃乃至80℃純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $6\mu\text{s/cm}$ 以下にある特定されたエステル化フェノール化合物及び／またはエステル化フェノール樹脂系の硬化剤10乃至50重量%、(3)硬化促進剤0.1乃至5重量%、(4)無機質充填剤5乃至30重量%、(5)シランカップリング剤0.1乃至5重量%、(6)ゴム状ポリマー微粒子1乃至15質量%からなる液晶表示セル用シール剤組成物。

【効果】 本発明の液晶表示セル用シール剤組成物は各種の枚葉熱プレス方式で生産される液晶表示素子（セル）の製造を容易に可能とし、その結果、得られた液晶表示セルはセル構成基盤との接着信頼性に富み、均質な液晶表示機能を發揮出来ると同時に、85℃／飽和湿度95%の高温高湿環境下で1000時間を超える長時間シール信頼性に優れる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社

